
Prozessentwicklung zur templatgestützten Synthese metalloxidischer Nanoröhren sowie Exploration zu deren Anwendungspotenzial

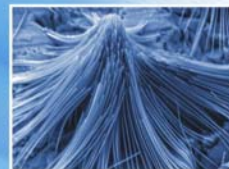
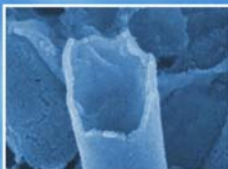
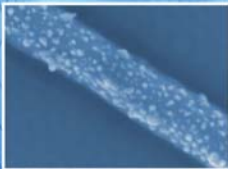
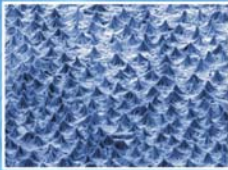
Dissertation von Dipl.-Ing. Mario Böhme



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT



MATERIAL
ANALYTIK



Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:
URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-28934
URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/2893>

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,
E-Publishing-Service der TU Darmstadt.
<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>
tuprints@ulb.tu-darmstadt.de

Vom Fachbereich Material- und Geowissenschaften
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte

Dissertation

von
Dipl.-Ing. Mario Böhme
aus Groß-Umstadt

Referent:	Prof. Dr. Wolfgang Ensinger
Korreferentin:	Prof. Dr.-Ing. Christina Roth
Tag der Einreichung:	19. Dezember 2011
Tag des Promotionskolloquiums:	24. Januar 2012

Darmstadt 2012

D17

*Der vernünftige Mensch passt sich der Welt an.
Der unvernünftige besteht auf dem Versuch, die Welt sich
anzupassen. Deshalb hängt jeder Fortschritt von dem
unvernünftigen Menschen ab.*

GEORGE BERNARD SHAW

Für meine Eltern
ANITA und UDO



Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater

Prof. Dr. Wolfgang Ensinger

für den freundschaftlichen Umgang und das entgegengebrachte Vertrauen, diese Arbeit als freie Dissertation in seinem Arbeitskreis durchführen zu können sowie für die Unterstützung bei der Umsetzung meiner oftmals unkonventionellen Vorhaben, einschließlich des mir hierfür überlassenen kreativen Freiraums

und den Mitgliedern meiner Prüfungskommission

Prof. Dr. Christina Roth vom Fachgebiet Erneuerbare Energien
für ihre sofortige und freundliche Zusage zur Übernahme des Mitberichts

und

Prof. Dr. Heinz von Seggern vom Fachgebiet Elektronische Materialeigenschaften für sein Engagement und die aufgebrauchte Zeit als Prüfer

sowie

Prof. Dr. Friedemann Völklein vom IMtech der Hochschule Rhein-Main
sowohl für seine Funktion als externer Prüfer als auch für die stets
motivierte Zusammenarbeit im Verlauf dieser Arbeit.

DANKSAGUNG

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Februar 2008 bis Juli 2011 als freie Dissertation im Fachgebiet Materialanalytik des Fachbereichs Material- und Geowissenschaften der Technischen Universität Darmstadt zu deren Gelingen viele Personen beigetragen und mich in den Jahren der Konzentration auf diese Arbeit unterstützt haben. Ihnen allen, sowie den bereits zuvor genannten, gilt mein Dank an dieser Stelle.

Danke an alle vorherigen und gegenwärtigen Mitglieder der Arbeitsgruppe Materialforschung des GSI HELMHOLZZENTRUMS FÜR SCHWERIONENFORSCHUNG für die Nutzung der dortigen Infrastruktur. Spezieller Dank an LJUBA SCHMITT für die vielen gemeinsamen Stunden am TEM, sowie ULRIKE KUNZ für die stets freundliche Unterstützung bei der TEM-Probenpräparation. EMANUEL IONESCU, GANHUA FU, THOMAS MAYER, KAY OBBE VOSS, JÜRGEN GASSMANN und JEAN-CHRISTOPHE JAUD vielen Dank für die Unterstützung bei Messungen an arbeitsgruppenfremden Gerätschaften. In gleicher Weise danke ich JÖRG ZIMMERMANN für die Möglichkeit zur Nutzung zweier Spektrometer der Arbeitsgruppe Elektronische Materialeigenschaften. Dem BUNDESAMT FÜR MATERIALPRÜFUNG, vertreten durch THOMAS LEHMANN, danke ich für die unkomplizierte Bereitstellung der Explosivstoffe, ohne welche der brisante Teil dieser Arbeit nicht entstanden wäre. Mein ausdrücklicher Dank an CORNELIA NEETZEL für das sorgfältige Lesen und die hilfreichen Korrekturvorschläge am Skriptum sowie THOMAS MAYER für die Korrekturvorschläge am Anwendungsteil dieser Arbeit. Ebenso sei allen ein Dankeschön ausgesprochen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, aber nicht namentlich Erwähnung fanden.

Der größte Dank gebührt meinen ELTERN. Ihnen möchte ich für die nach dem Studium erneute und abermals unermüdliche Unterstützung in sämtlichen Lebenssituationen über die Jahre der Promotion danken, ohne diese die vorliegende Doktorarbeit sowie das Fortbestehen meines Unternehmens in dieser Form nicht möglich gewesen wäre.

Teile dieser Arbeit wurden bereits in folgenden Publikationen, Vorträgen und Postern vorgestellt:

Publikationen:

- [1] Boehme, M., and W. Ensinger, *Mixed Phase Anatase/rutile Titanium Dioxide Nanotubes for Enhanced Photocatalytic Degradation of Methylene-blue*. *Nano-Micro Letters*, 2011 **3** (4), 236-241
- [2] Boehme, M., F. Voelklein, and W. Ensinger, *Low cost chemical sensor device for supersensitive pentaerythritol tetranitrate (PETN) explosives detection based on titanium dioxide nanotubes*. *Sensors and Actuators B*, 2011 **158** p. 286-291
- [3] Boehme, M., and W. Ensinger, *From Nanowheat to Nanograss: A preparation method to achieve free standing nanostructures having a high length/diameter aspect ratio*. *Advanced Engineering Materials*, 2011 **13** p. 373-375
- [4] Boehme, M., and W. Ensinger, *Fabrication of Zinc Oxide Nanotubes by Chemical Bath Deposition Using Ion Track-Etched Templates*. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 2011 **10**(1): p. 63-69.
- [5] Boehme, M., G. Fu, E. Ionescu, W. Ensinger, *Fabrication of anatase titanium dioxide nanotubes by electroless deposition using polycarbonate for separate casting method*. *Nano-Micro Letters*, 2010 **2**(1): p. 22-26.
- [6] Boehme, M., E. Ionescu, G. Fu, W. Ensinger, *Room temperature synthesis of indium tin oxide nanotubes with high precision wall thickness by electroless deposition*. *Beilstein J. Nanotechnology*, 2011 **2**: p. 119-126.
- [7] Boehme, M., E. Ionescu, G. Fu, W. Ensinger, *Room temperature synthesis of samarium oxide nanotubes using cost-effective electroless deposition method*. *Journal of Experimental Nanoscience*, 2011; in Druck – online seit 04.01.2011
- [8] Boehme, M., G. Fu, E. Ionescu, W. Ensinger, *Cerium-(IV)-oxide nanotubes prepared by low temperature deposition at normal pressure*. *Nanotechnology*, 2011 **22**(6): p. 065602.

Offengelegte Patentanmeldungen:

Verfahren und Stoffgemische zur Herstellung von metallischen bzw. metalloxidischen Schichten

DE 102009056072 A1 sowie **WO** 002011064387 A2

Vortrag:

FABRICATION OF ZINC OXIDE NANOTUBES BY ELECTROLESS DEPOSITION IN ION TRACK ETCHED TEMPLATES

Nanoelectronic Devices for Defense and Security Conference 2009, Ft. Lauderdale, Florida, USA

Poster:

FABRICATION OF ZINC OXIDE/PLATINUM NANOCOMPOSITES BY SEQUENTIAL CHEMICAL BATH DEPOSITION AND ELECTRODEPOSITION

2010 NanoTechnology for Defense Conference, 2010, Atlanta, USA

SYMBOLVERZEICHNIS

VERWENDETE ABKÜRZUNGEN

AAO	Aluminiumoxid (-Templat)
AFM	Atomic force microscopy (Raster-Kraft-Mikroskopie)
DMAB	Dimethylaminoboran
EDX	Energiedispersive Röntgenanalyse
HREM	Hochauflösende Rasterelektronenmikroskop
PC	Polykarbonat (-Templat)
PVP	Polyvinylpyrrolidon
REM	Rasterelektronenmikroskop
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
XPS	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie
XRD	Röntgenstrukturanalyse

VERWENDETE GRÖßEN UND SYMBOLE

ϵ_0	Dielektrizitätskonstante im Vakuum	[F/m]
ϵ_r	spezifische Dielektrizitätskonstante	[-]
λ	Wellenlänge	[Å, nm, μm]
β	Volumenkonzentration	[g/L]
Φ	Teilchenfluenz	[w. E.]
v	Reaktionsgeschwindigkeit	[w. E.]
σ	Grenzflächenenergien	[N/m, kg/s ²]
θ	Winkel	[°]
Θ	Winkel	[°]
γ	Oberflächenspannung	[N/m, kg/s ²]
ν	Wellenzahl	[cm ⁻¹]
ρ	spezifischer elektrischer Widerstand	[Ω cm]
τ_c	Biegemoment	[N]
A	Fläche	[μm^2 , mm ² , cm ²]
c	Stoffmengenkonzentration	[mol/L]
C	Kapazität	[F, μF , nF]
d	Durchmesser	[nm, μm , mm, cm]
D _F	Fotodegradation	[%]

[E]	Betrag der vektoriellen Feldstärke	[V/cm, MV/cm]
E	Durchschlagsfestigkeit	[V/cm, MV/cm]
E ⁰	Standardpotenzial	[mV, V]
E _g	Bandlücke	[eV]
G	Sensorleitfähigkeit vor Exposition	[S]
G ₀	Sensorleitfähigkeit nach Exposition	[S]
ΔG _{Het}	Energiedifferenz heterogene Keimbildung	[J]
ΔG _{Hom}	Energiedifferenz homogene Keimbildung	[J]
ΔG _v	Volumenenergie	J/m ³
h	Höhe, Länge	[nm, μm, mm, cm]
I	Strom	[nA, μA, mA, A]
J	Stromdichte	[A/cm ²]
l	Länge, Höhe, Abstand	[nm, μm, mm, cm]
p	Druck	[mbar, bar]
P	Leistung	[W, mW]
P'	Polaritätsindex	[w. E.]
P ₂	Überlappungswahrscheinlichkeit zweier Poren	[w. E.]
P _L	Laplace-Druckdifferenz	[mbar, bar]
r	Radius	[Å, nm, μm]
R	elektrischer Widerstand	[Ω]
s	Wandstärke	[nm]
SV _r	relatives Sensorverhalten	[-]
T	Temperatur, absolute Temperatur	[°C, K]
t	Zeit	[s, min, h]
t _D	Abscheidedauer	[s, min]
t _e	Ätzdauer	[s, min]
U	Spannung	[V]
U/min	Umdrehungen pro Minute	[1/min]
U _d	Kondensator Durchschlagsspannung	[mV, V]
V	Volumen	[μm ³ , mm ³ , cm ³]
w	2-Sigma-Wert einer Gauß'schen Verteilung	[w. E.]
w	Massenanteil, Gewichtsprozent	[%]
w. E.	willkürliche Einheiten	[-]
W _c	kapillare Wechselwirkungsenergie	[J]
xc	Maximalwert der Gauß'schen Verteilung	[w. E.]

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINFÜHRUNG	1
1.1	DER NANOKOSMOS	2
1.2	ZIELSETZUNG UND MOTIVATION	3
2	GRUNDLAGEN UND ÜBERLEGUNGEN ZUR OPTIMierten SYNTHESE VON NANORÖHREN	5
2.1	ÜBERSICHT VERSCHIEDENER PRÄPARATIONSVERFAHREN	6
2.1.1	<i>Grundlage der templatgestützten Synthese</i>	6
2.2	TEMPLATBASIERTER PRÄPARATION VON NANORÖHREN	8
2.2.1	<i>Eigenschaften Polykarbonat/Makrolon</i>	8
2.2.2	<i>Präparationsschritte der Templatsynthese</i>	9
2.2.3	<i>Herstellung der Template</i>	11
2.2.4	<i>Stromlose chemische Abscheidung</i>	13
2.3	GRUNDLAGEN DER STROMLOSEN ABSCHIEDUNG	17
2.3.1	<i>Autokatalyse</i>	17
2.3.2	<i>Kontrolle der Autokatalyse</i>	19
2.3.3	<i>Oberflächenaktivierung</i>	20
2.3.4	<i>Verfahrenstechnische Anwendung</i>	20
2.4	KEIMBILDUNG UND KEIMWACHSTUM	21
2.4.1	<i>Homogene Keimbildung</i>	21
2.4.2	<i>Heterogene Keimbildung</i>	23
2.4.3	<i>Keimbildungsvorgänge</i>	26
2.4.4	<i>Keimwachstumsmoden</i>	29
2.5	MECHANISTIK DER STROMLOSEN ABSCHIEDUNG	30
2.5.1	<i>Chemische Abläufe</i>	30
2.5.2	<i>Mischpotenzial-Theorie</i>	31
2.5.3	<i>Anwendung der Mischpotenzial-Theorie</i>	33
2.6	AUFBAU ELEKTROCHEMISCHER ABSCHIEDEBÄDER	33
2.6.1	<i>Empirik der Badzusätze</i>	33
2.6.2	<i>Reduktionsmittel</i>	35
2.7	TEILSCHRITTE DER CHEMISCH-REDUKTIVEN ABSCHIEDUNG	38
2.7.1	<i>Sensibilisierung des Templats</i>	39

2.7.2	<i>Aktivierung des Templats</i>	40
2.7.3	<i>Palladium-Austausch</i>	41
2.7.4	<i>Oxidabscheidung mit DMAB</i>	41
3	EXPERIMENTELLES	45
3.1	PROBENVORBEREITUNG	46
3.1.1	<i>Templatherstellung</i>	46
3.1.2	<i>Ionenbestrahlung</i>	46
3.1.3	<i>Ätzen der Porenkanäle</i>	46
3.1.4	<i>Verwendung kommerzieller Membranfilter als Templat</i>	47
3.2	TEMPLATBESCHICHTUNG	48
3.2.1	<i>Sensibilisierung und Silberaktivierung</i>	48
3.2.2	<i>Chemisch-reduktive Abscheidung am Beispiel von Zinkoxid</i>	50
3.2.3	<i>Abscheidung unterschiedlicher Metalloxide</i>	51
3.2.4	<i>Oberflächenstrukturierte Nanoröhren am Beispiel ZnO:Al</i>	52
3.2.5	<i>Komposit-Strukturen auf Basis ZnO/Pt und ZnO/Au</i>	53
3.3	FREISTELLEN DER NANORÖHREN – TEMPLATENTFERNUNG	54
3.3.1	<i>Extraktion der Nanostrukturen als Bulkmaterial</i>	54
3.3.2	<i>Frei stehende Nanostrukturen mit Substratschicht</i>	55
3.4	BRUCHDEFEKTE INFOLGE DER STRUKTUREXTRAKTION AUS POLYMER-TEMPLATEN	56
4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	59
4.1	BESTIMMUNG DER POLYMER-ÄTZRATE	60
4.2	OPTIMIERUNG VON KEIMGRÖÖE UND KEIMDICHTEN	62
4.2.1	<i>Referenzoberfläche</i>	62
4.2.2	<i>Modifikation Ag-Aktivierungsbad</i>	63
4.2.3	<i>Modifikation Pd-Aktivierungsbad</i>	64
4.2.4	<i>Fazit</i>	67
4.3	ENTWICKLUNG DER ABSCHIEDEPARAMETER AM BEISPIEL VON ZINKOXIDRÖHREN	67
4.3.1	<i>Berechnung der notwendigen Depositstoffmenge</i>	67
4.3.2	<i>Einwirkungen der Badparameter auf die Röhrenausbildung</i>	68
4.3.2.1	Einfluss des pH-Werts.....	68
4.3.2.2	Einfluss von Temperatur und DMAB-Konzentration	69
4.3.2.3	Maximale Abscheidedauer	72
4.3.2.4	Abscheidung bei leicht saurem pH-Wert.....	73

4.3.2.5	Abscheidungen oberhalb von 60 °C.....	74
4.3.2.6	Abscheidung bei Temperaturen von 40 °C.....	75
4.3.2.7	Abscheidungen bei pH 7 und 3-20 °C.....	77
4.3.3	<i>Entfernen der Depositionsschicht von der Templatoberfläche.....</i>	79
4.3.4	<i>Fazit.....</i>	80
4.4	CHARAKTERISIERUNG HERGESTELLTER METALLOXIDISCHER NANORÖHREN	80
4.4.1	<i>Zinkoxid-Nanoröhren (ZNTs).....</i>	80
4.4.1.1	Visuelle Beurteilung.....	80
4.4.1.2	Reproduzierbarkeit des Herstellungsverfahrens.....	82
4.4.1.3	Chemisch physikalische Untersuchungen.....	84
4.4.2	<i>Titandioxid-Nanoröhren (TiNTs).....</i>	87
4.4.2.1	Visuelle Beurteilung.....	87
4.4.2.2	Reproduzierbarkeit des Herstellungsverfahrens.....	89
4.4.2.3	Chemisch physikalische Untersuchungen.....	90
4.4.3	<i>Indium-Zinnoxid-Nanoröhren (ITO-NTs).....</i>	94
4.4.3.1	Visuelle Beurteilung.....	94
4.4.3.2	Reproduzierbarkeit des Herstellungsverfahrens.....	96
4.4.3.3	Chemisch physikalische Untersuchungen.....	97
4.4.4	<i>Samariumoxid-Nanoröhren (SmNTs).....</i>	102
4.4.4.1	Visuelle Beurteilung.....	102
4.4.4.2	Reproduzierbarkeit des Herstellungsverfahrens.....	102
4.4.4.3	Chemisch physikalische Untersuchungen.....	105
4.4.5	<i>Ceroxid-Nanoröhren (CeNTs).....</i>	107
4.4.5.1	Visuelle Beurteilung.....	107
4.4.5.2	Reproduzierbarkeit des Herstellungsverfahrens.....	109
4.4.5.3	Chemisch physikalische Untersuchungen.....	110
4.4.6	<i>Fazit.....</i>	112
4.5	OBERFLÄCHENSTRUKTURIERTE NANORÖHREN	114
4.5.1	<i>Fazit.....</i>	115
4.6	BRUCHDEFEKTE BEI NANOSTRUKTUREN AUS POLYMER-TEMPLATEN	115
4.6.1	<i>Fazit.....</i>	118
4.7	METALL/METALLOXID KERN-SCHALE NANOKOMPOSIT-STRUKTUREN	120
4.7.1	<i>ZnO/Pt-Nanokomposite.....</i>	120
4.7.1.1	TEM Untersuchungen an ZnO/Pt Nanokompositen.....	126
4.7.2	<i>ZnO/Au-Nanokomposite.....</i>	129
4.7.3	<i>Fazit.....</i>	131

5	STABILITÄT VON NANOSTRUKTUREN	133
5.1	KOLLABIERENDE UND DEFORMIERTE NANOSTRUKTUREN	134
5.1.1	<i>Aggregation bei hohen Aspektverhältnissen</i>	<i>134</i>
5.1.2	<i>Ursachen der Aggregation</i>	<i>136</i>
5.2	VERFAHRENTWICKLUNG UND DURCHFÜHRUNG	140
5.2.1	<i>Entwicklungsansatz.....</i>	<i>140</i>
5.2.2	<i>Präparation frei stehender Nanostrukturen</i>	<i>141</i>
5.3	ERFOLGREICH VERÄNDERTE STRUKTURGEOMETRIE	143
5.4	FAZIT	145
6	EXPLORATION DES ANWENDUNGSPOTENZIALS NEUARTIGER NANOSTRUKTUREN	147
6.1	OPTIMIERTE FOTOKATALYSE DURCH RUTIL/ANATAS-PHASENTRANSFORMATION	148
6.1.1	<i>Experimentelles.....</i>	<i>148</i>
6.1.1.1	Präparation der Temperproben	148
6.1.1.2	Charakterisierung	149
6.1.1.3	Fotokatalytische Aktivität.....	149
6.1.2	<i>Resultate und Diskussion</i>	<i>151</i>
6.1.2.1	Temperprozess zur gezielten Phasenumwandlung	151
6.1.2.2	Fotokatalytische Aktivität.....	154
6.1.3	<i>Fazit.....</i>	<i>159</i>
6.2	TiO ₂ /PT/EPOXID NANOKOMPOSIT-KONDENSATOR	160
6.2.1	<i>Experimentelles.....</i>	<i>162</i>
6.2.1.1	Aufbau des Nanokondensators	162
6.2.1.2	Herstellung des Kondensators.....	163
6.2.1.3	Elektrische Charakterisierung.....	168
6.2.1.3.1	Ideales Aufladeverhalten	168
6.2.1.3.2	Reales Entladeverhalten	168
6.2.1.3.3	Durchschlagsspannung	169
6.2.2	<i>Resultate und Diskussion</i>	<i>170</i>
6.2.2.1	Lineares Aufladeverhalten.....	170
6.2.2.2	Reales Entladeverhalten.....	171
6.2.2.3	Durchschlagsspannung	171
6.2.3	<i>Fazit.....</i>	<i>173</i>
6.3	SUPERSENSITIVE EXPLOSIVSTOFFSENSORIK	176

6.3.1	<i>Nanostrukturen zur Detektion von Explosivstoffspuren</i>	179
6.3.2	<i>Experimentelles</i>	180
6.3.2.1	Sensoraufbau und Herstellung – Mikro-Nano-Integration	180
6.3.2.2	Visuelle Qualitätskontrolle	182
6.3.2.3	Messtechnischer Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung	184
6.3.3	<i>Resultate und Diskussion</i>	187
6.3.4	<i>Fazit</i>	192
7	RESÜMEE UND PERSPEKTIVE	193
7.1	RESÜMEE	194
7.2	PERSPEKTIVE	197
8	ANHANG	201
8.1	DEPOSITIONSREAKTIONEN	202
8.1.1	<i>Titandioxid – TiNTs</i>	202
8.1.2	<i>Indium-Zinnoxid – ITO-NTs</i>	202
8.1.3	<i>Cer(IV)-Oxid – CeNTs</i>	203
8.1.4	<i>Samariumoxid – SmNTs</i>	203
8.2	NANOKONDENSATOR – ERGÄNZUNGEN	204
8.2.1	<i>Kondensatormodell</i>	204
8.2.2	<i>Berechnung der Bruttokondensatorfläche</i>	205
8.3	CHEMIKALIENLISTE	206
9	QUELLENVERZEICHNIS	207

EINFÜHRUNG

- 1.1 ÜBERSICHT VERSCHIEDENER PRÄPARATIONSSYSTEME
- 1.2 TEMPLATBASIERENDE PRÄPARATION VON NANORÖHREN



1.1 DER NANOKOSMOS

Bereits in den frühen Jahren der Geschichte begannen Wissenschaftler die natürlichen Abläufe in ihrer unmittelbar wahrnehmbaren Welt mit Größenordnungen von 10^0 m – dem Mesokosmos – zu ergründen. Im Laufe der Zeit erweiterte sich das Interesse durch die Entdeckung von Linsensystemen auf die Welt des winzig Kleinen und die des riesig Großen – den Mikro- und Makrokosmos. Einblicke in den Mikrokosmos wurden mit der Erfindung des Lichtmikroskops im 17. Jahrhundert ermöglicht und durch die damit verbundenen Entdeckungen der Wissenschaft das Interesse an stets Kleinerem geweckt.

Mit Betrachtung von Objekten in den Größenbereichen der Wellenlänge des sichtbaren Lichts, war bei etwa 200 nm ($2 \cdot 10^{-7}$ m) die Grenze der Lichtmikroskopie erreicht. Erst mit dem Einsatz von sich schnell bewegenden Elektronen, welche eine ausreichend kleine Wellenlänge besitzen, eröffnete die Elektronenmikroskopie mit einer derzeitigen Auflösung von bis zu 0,1 nm (10^{-10} m) Einblicke in die Welt des nun erforschbaren Nanokosmos.

Mit einem Elektronenmikroskop und der damit verbundenen zufälligen Entdeckung der Kohlenstoffnanoröhren durch Sumio Iijima im Jahre 1991 [1], begann ein immenses Forschungsinteresse an diesem Material und machte die Röhren zum Sinnbild der Nanotechnologie. Im Laufe der folgenden Jahre erweiterte sich das Interesse an Strukturen mit einer Dimension zwischen 1 und 100 nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$), so dass in der Zwischenzeit eine Vielzahl an Nanomaterialien erfolgreich hergestellt und untersucht wurden [2-4].

Jedoch beflügelt nicht nur der Anreiz in stets kleinere Dimensionen vorzudringen die Vorhaben der Wissenschaft, vielmehr überraschen nanoskalige Materialien stets erneut durch deren einzigartige, z. B. optischen, elektronischen oder magnetischen Eigenschaften, welche sich von gleichartigen mikro- und makroskopischen Materialien oftmals gravierend unterscheiden [5].

In vielen Bereichen der Chemie und Physik sowie insbesondere den Materialwissenschaften spielen Metalloxide eine nicht zu unterschätzende Rolle [6, 7]. Unter Verwendung heterogener Syntheseprozesse können aus Metallen die unterschiedlichsten Oxide hergestellt werden, welche metallische, halbleit-

tende oder isolierende Eigenschaften besitzen sowie katalytisch aktiv oder magnetisch sein können. Diese Eigenschaftsvielfalt der Metalloxide eröffnet ein weitreichendes Anwendungspotenzial im Bereich elektronischer Schaltungen, Brennstoffzellen, Batterien, Katalysatoren, Sensoren, piezoelektronischen Bauteilen und für Korrosionsschutzschichten.

Während sich die Entwicklung nanoskaliger Gebilde aus Metallen und Metalloxiden bis dato überwiegend auf Nanopartikel und Nanodrähte bezieht, existieren im Vergleich zu Kohlenstoffnanoröhren nur wenige Arbeiten über die Herstellung metalloxidischer Nanoröhren, so dass mit dem Begriff „Nanoröhre“ nach wie vor überwiegend das Material Kohlenstoff assoziiert wird.

1.2 ZIELSETZUNG UND MOTIVATION

Gegenüber den in der Literatur oftmals untersuchten metalloxidischen Nanodrähten [8-10], besitzen Nanoröhren einige nicht zu verachtende geometrische Vorteile. Röhren weisen im Vergleich zu Drähten bei entsprechend gleichem Außendurchmesser eine weitaus größere Oberfläche auf. Erfordern Anwendungen möglichst dünne Materialien, bieten Röhren mit einer Wandstärke, die im Vergleich dem Drahtdurchmesser entspricht, weitaus stabilere Strukturen.

Eine Röhrengeometrie erlaubt es zudem mit unterschiedlichen Materialien befüllt zu werden, um somit die Eigenschaften verschiedener Werkstoffe zu kombinieren oder gar neue Eigenschaften hervorzubringen. Zudem werden in der Literatur bis dato keine geometrisch einwandfrei runden und zugleich dünnwandigen metalloxidischen Nanoröhren beschrieben.

Die zuvor benannten Eigenschaften stellen nicht nur eine große Herausforderung für die Zielsetzung dieser Arbeit dar, sondern begründen zugleich die Motivation, am Ende der Dissertation derartige Materialien erschaffen zu können.

In ihrer Kernthematik basiert die vorliegende Arbeit auf der Entwicklung eines multifunktionalen nasschemischen Verfahrens zur Herstellung metalloxidischer Nanoröhren unter Verwendung formgebender Körper in Form poröser Polykarbonatmembranen.

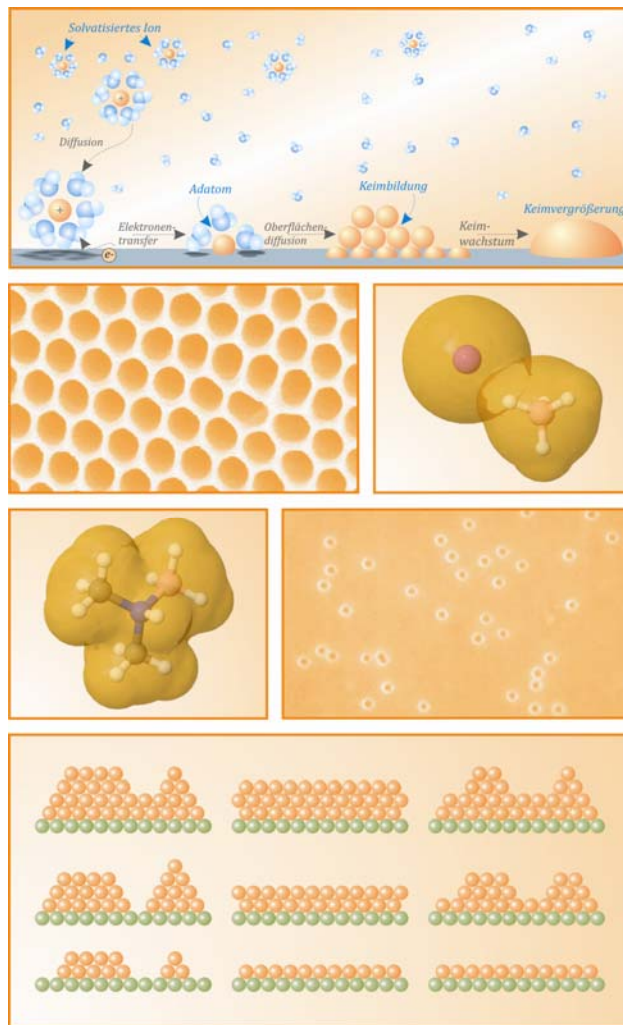
Zu Beginn ist es erforderlich, Zusammenhänge sowie Überlegungen darzulegen, welche die Anforderungen an die Syntheseprozesse klar definieren und hieraus entsprechende Lösungsansätze zu entwickeln. Im Rahmen der Verfahrensentwicklung ist es notwendig, den Einfluss unterschiedlicher Syntheseparameter und die Komposition unterschiedlicher Abscheidebäder auf die Qualität der erhaltenen Nanoröhren im Detail zu untersuchen. Hierbei gilt es zu klären, welches Reduktionsmittel für das Vorhaben der Nanoröhrenpräparation verwendet werden kann sowie welche Abscheideparameter mit dem jeweiligen Reduktionsmittel gewährleistet werden. Hieraus folgt die Erfordernis, sämtliche Badparameter der Abscheidelösungen zu definieren, wobei insbesondere der optimale *pH*-Wert als auch die optimale Badtemperatur ermittelt werden müssen.

Mit erfolgreicher Präparation unterschiedlicher Metalloxid-Nanoröhren werden zur Bestätigung der zielgerichteten Synthese im Verlauf dieser Arbeit verschiedenartige Materialcharakterisierungen durchgeführt. Die nanoskalig dimensionierten Materialien stellen hierbei nicht nur die Materialanalytik vor neue Herausforderungen, sondern erfordern bereits im Bereich der Probenvorbereitung und -handhabung das Beschreiten neuer Wege.

Obgleich die Verfahrensentwicklung nebst Herstellung der Nanoröhren zu Beginn die eigentliche Zielsetzung darstellt, wird diese im Verlauf der Arbeit entsprechend der erkannten Materialeigenschaften und Fragestellungen sowie den sich daraus ergebenden Anwendungsmöglichkeiten fortlaufend erweitert. Darin eingeschlossen ist die Entwicklung von Kern-Schale-Kompositmaterialien sowie deren Umwandlung zu frei stehenden Nanostrukturen bis hin zur Evaluation des Anwendungspotenzials eines selektierten Röhrenmaterials durch anwendungsorientierte Untersuchungen aus den Bereichen Fotokatalyse, Energiespeicherung und Sensorik. Dabei gehen mit einem nanostrukturierten Kondensator sowie einem empfindlichen Sensorelement erste Prototypen in Form funktionsfähiger Bauteile aus dieser Arbeit hervor.

GRUNDLAGEN UND ÜBERLEGUNGEN ZUR OPTIMIERTEN SYNTHESE VON NANORÖHREN

- 2.1 ÜBERSICHT VERSCHIEDENER PRÄPARATIONSVERFAHREN
- 2.2 TEMPLATBASIERTE PRÄPARATION VON NANORÖHREN
- 2.3 GRUNDLAGEN DER STROMLOSEN ABSCHIEDUNG
- 2.4 KEIMBILDUNG UND KEIMWACHSTUM
- 2.5 MECHANISTIK DER STROMLOSEN ABSCHIEDUNG
- 2.6 AUFBAU ELEKTROCHEMISCHER ABSCHIEDEBÄDER
- 2.7 TEILSCHRITTE DER CHEMISCH-REDUKTIVEN ABSCHIEDUNG



2.1 ÜBERSICHT VERSCHIEDENER PRÄPARATIONSVERFAHREN

2.1.1 Grundlage der templatgestützten Synthese

Derzeit existiert eine nahezu unüberschaubare Vielfalt unterschiedlicher Präparationsverfahren zur Produktion nanoskaliger Strukturen. Zur Erzeugung von 1-D-Nanostrukturen wird zwischen zwei grundlegenden Methoden, dem „Top-down“ und dem „Bottom-up“ Verfahren, unterschieden.

Zu den Top-down-Verfahren zählen derzeit überwiegend lithografische Methoden wie Elektronenstrahl-Lithografie [11-13], Micro-Contact-Printing [14, 15] oder Scanned-Probe-Lithografie [16, 17]. Bottom-up-Verfahren hingegen basieren auf selbst organisiertem Wachstum unter Anwendung von chemischer Gasphasenabscheidung (CVD) [18], Molekularstrahlepitaxie (MBE) [19], oder Pulsed-Laser-Deposition [20]. Mittels Kenntnis der Diffusionseigenschaften sowie des Nukleationsverhaltens und der Wachstumsparameter der abzuscheidenden Materialien sind atomare Manipulationen bis hin zur Erzeugung von 1-D-Nanostrukturen möglich [21-24].

Zu den Bottom-up-Verfahren kann im Weiteren das zur Herstellung von Nanodrähten häufig verwendete Templatverfahren gezählt werden [25]. Hierbei fungieren von Kapillarporen durchsetzte Materialien als Templat. Als potenzielle Templatmaterialien werden oftmals Glimmer-Filme, Siliziumoxide, ionenspurgeätzte Polymere (in der vorliegenden Arbeit Polykarbonat) oder anodisch oxidiertes Aluminium (AAO) verwendet. Die Erzeugung von Nanostrukturen setzt Durchmesser der Kapillarporen im Nanometerbereich von exakt der gewünschten Größe des späteren Außendurchmessers der gewünschten Nanostrukturen voraus. Je nach Templatmaterial und Präparationsverfahren können die Kapillarporen innerhalb des Templates parallel oder windschief zueinander sowie orthogonal oder windschief gegenüber der Templateoberfläche angeordnet sein [26-28]. Zusätzlich hat die Porendichte des Templates Einfluss auf die Anzahl erzeugbarer Nanostrukturen bzw. deren spätere Strukturdichte.

Durch *Abbildung 2-1* werden maßgebliche Unterschiede hinsichtlich der Strukturdichte zwischen einem Polymer- und einem AAO-Templat veranschaulicht. Während das AAO (vgl. *Abbildung 2-1.rechts*) hohe Strukturdichten bei

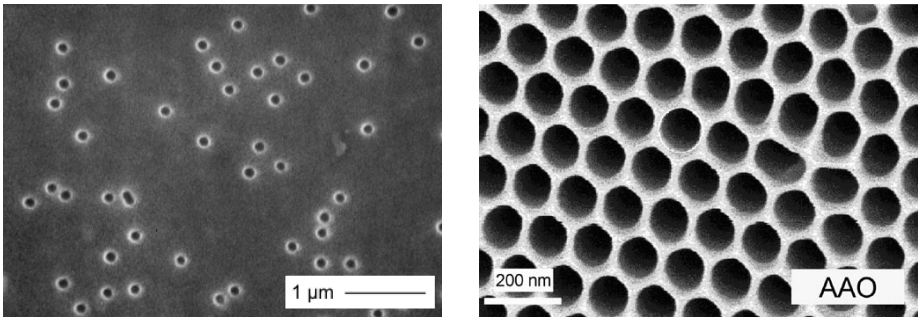


Abbildung 2-1 (links) REM-Abbildung einer Polymer-Membran¹, **(rechts)** REM-Abbildung einer anodisch oxidierten Aluminium-Membran (AAO) [29].

hexagonaler Porenverteilung und ausnahmslos zylindrische Poren ermöglicht, besitzt das Polymer-Templat eine hohe Flexibilität in der Gestaltung der Porengeometrien. So können die Porengeometrien von zylindrisch bis hin zu konischen Poren variiert werden [30-32]. Ebenfalls variabel ist der Abstand der Poren untereinander sowie deren Durchmesser. Über die Foliendicke des Templats ist die Porenlänge und somit die Länge der im Templat erzeugten Strukturen zusätzlich frei manipulierbar. Mit einem Templat von nur 30 mm Durchmesser können in einem Präparationsvorgang nahezu 7 Milliarden Nanoröhren hergestellt werden.

Aufgrund der statistischen Verteilung der Poren kann es vereinzelt zur Überschneidung zweier Porengrenzflächen (vgl. *Abbildung 2-1.links*) kommen, auf welche in *Abschnitt 2.2.3* dieses Kapitels näher eingegangen wird.

Das poröse Templat dient als formgebender Körper für die zu erzeugenden Nanostrukturen, ohne dabei eine nachteilige Reaktion mit den produzierten Strukturen einzugehen. Die Poren des Templats werden mit dem Material der späteren Nanostrukturen entweder vollständig gefüllt oder dünnwandig beschichtet. In beiden Fällen nimmt das verwendete Material die Geometrie der Kapillarporen des Templats an, wodurch sich je nach Füllgrad entweder Drähte oder Röhren ausbilden. Nach Entfernen des Templats werden die Nanostrukturen mit der Geometrie der sie zuvor umgebenden Poren erhalten.

¹ Archivaufnahme, aufgenommen von Wolfgang Ensinger (Universität Marburg, 1996)

Zur Substanzabscheidung innerhalb des Templats eignet sich eine Vielzahl von Verfahren, die bezogen auf das abzuscheidende Material häufig spezifische Anwendung finden. Bevorzugt werden galvanische Abscheidungen [33, 34] und Sol-Gel Verfahren [35, 36] sowie stromlose chemische Abscheidungen [37, 38] angewandt.

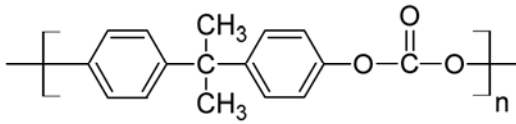
Die stromlose chemische Abscheidung bietet zur Erzeugung von Nanoröhren einige nennenswerte Vorteile gegenüber den sonstigen zuvor benannten Methoden. Mittels stromloser Abscheidung können Nanoröhren ohne jeglichen apparativen Aufwand kostengünstig und schnell hergestellt werden. Die Synthese erfolgt bei moderaten Temperaturen nahe der Raumtemperatur und kann sehr filigran modifiziert werden, so dass dünnwandige Strukturen möglich sind.

2.2 TEMPLATBASIERTE PRÄPARATION VON NANORÖHREN

Die Grundlage dieser Arbeit basiert auf der Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung oxidischer Nanoröhren. Unter Berücksichtigung der zuvor genannten Aspekte zeigte sich die Templatsynthese als vielversprechende Ausgangsbasis. Um die oxidischen Nanostrukturen nach erfolgreicher Abscheidung im Template von diesem trennen zu können, wurde Polykarbonat als Templatewerkstoff ausgewählt. Polykarbonat ist gegenüber einigen organischen Lösungsmitteln, wie z. B. 1,2-Dichlormethan oder Trichlorethan unbeständig [39, 40], währenddessen die zu erzeugenden oxidischen Nanostrukturen gegenüber diesen Lösungsmitteln sowohl physikalisch als auch chemisch stabil sind.

2.2.1 Eigenschaften Polykarbonat/Makrolon

Unter dem Handelsnamen Makrofol® werden thermoplastische Folien von Bayer Material Science vermarktet, welche aus dem auf Bisphenol-A basierendem Polykarbonat mit dem Handelsnamen Makrolon® hergestellt werden. *Abbildung 2-2* zeigt die chemische Strukturformel des Makrofol®/Makrolon®-Produkts. Im Rahmen der vorliegenden Dissertation sollen an dieser Stelle dessen markante Materialeigenschaften nur kurz erläutert werden, um in nachfolgenden Abschnitten dieser Arbeit mögliche Verfahrensschritte und Präparationsmaßnahmen besser verstehen zu können.

**Abbildung 2-2**

Strukturformel eines thermoplastischen Polykarbonats auf Basis von Bisphenol-A mit dem Handelsnamen Makrolon®.

Makrolon® ist wärmeformbeständig und kann daher mittels Extrusionsverfahren zu Folien verarbeitet werden. Es weist über einen weiten Temperaturbereich eine hohe Zähigkeit sowie Elastizität auf und ist elektrisch nicht leitend. Es ist unbeständig gegen starke Laugen und geringpolare Lösungsmittel.

Makrolon kann bis zu einer Temperatur von 130 °C ohne nennenswerte Materialverformung erhitzt werden. Der Schmelzbereich liegt bei Temperaturen von 280 °C-320 °C, ab ca. 350 °C tritt thermische Zersetzung ein.

2.2.2 Präparationsschritte der Templatsynthese

Die Präparation der Polykarbonat-Template sowie die der metalloxidischen Nanostrukturen teilt sich in mehrere Verfahrensschritte, welche in *Abbildung 2-3* veranschaulicht dargestellt sind. Die parallel angeordneten, zylindrischen Poren werden durch Beschuss von Polykarbonat-Folien mit Schwerionen und anschließendem nasschemischen Aufätzen der im Polykarbonat hinterlassenen Ionenspuren erzeugt [41].

Die in zufälligen Abständen hinterlassenen Ionenspuren in Form geschädigter Polykarbonat-Substanz können selektiv zu Poren gewünschter Durchmesser aufgeweitet werden, wodurch die Außendurchmesser der Nanoröhren/Nanostrukturen festgelegt werden. Die Länge der auszubildenden Nanoröhren kann anhand der Materialdicke der Polykarbonat-Folien in Bereichen von ca. 2-100 µm variiert werden.

Die Eigenschaften der Nanoröhren basieren nicht ausschließlich auf den Werkstoffeigenschaften der abgeschiedenen Materialien und ihren Geometrien, sondern auch auf der Morphologie der Röhrenwandung [42]. Anhand von gesteuerten Phasenseparationsprozessen und ausgewählten Kristallisationsparametern kann der Aufbau der Röhrenwandung gezielt beeinflusst werden [42, 43].

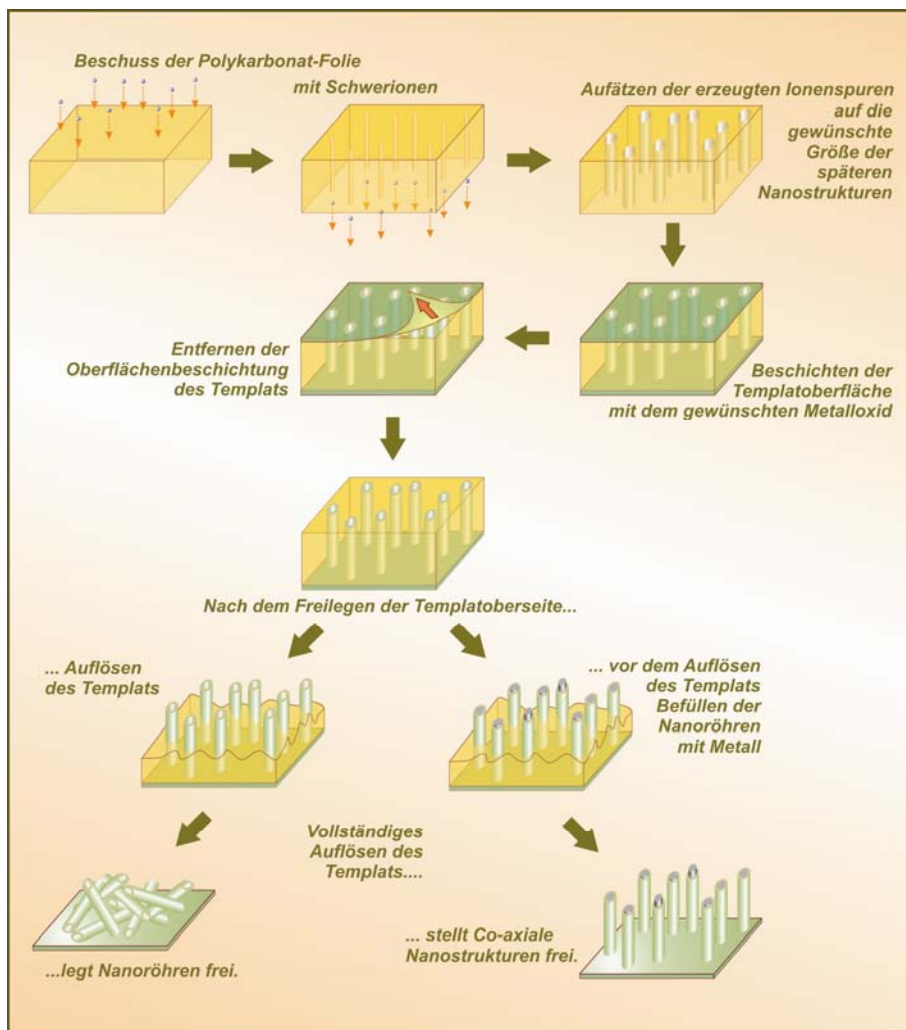


Abbildung 2-3 Schematische Übersicht über die Herstellung oxidischer Nanoröhren und Metall gefüllter Koaxial-Oxidstrukturen.

Im Falle der in dieser Arbeit abgeschiedenen Metalloxide beschränkt die zylindrische Porengeometrie deren Kristallisation in räumlicher Hinsicht. Während das Kristallwachstum entlang der Porenachse lediglich durch das Ende der Porenkanäle definiert und somit theoretisch unbegrenzt ist, sind Wandungsumfang und Wandstärke räumlich limitiert. Als Beispiele für räumlich begrenzende Geometrien wurden Dünnschichtsysteme und planare Filme in der Vergangenheit eingehend untersucht [44, 45]. Bei Röhrensystemen hingegen existiert eine

Krümmung der zu beschichtenden Oberfläche, welche die morphologische Ausbildung der Röhrenwandung beeinflusst [46].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden unter Verwendung der stromlosen chemischen Abscheidung die inneren Porenwände und die äußere Oberfläche des Polycarbonat-Templats mit dem gewünschten Metalloxid beschichtet (vgl. *Abbildung 2-3*). Die aufgetragene Schichtdicke ist für die erhaltene Wandstärke der Nanoröhren bestimmend. Nach erfolgter Abscheidung kann je nach beabsichtigtem Verwendungszweck der Nanoröhren der verbliebene Hohlraum mit einem Metall gefüllt werden, um koaxiale Nanostrukturen zu erhalten (vgl. *Abchnitt 4.7*).

Sollen die Strukturen ohne das sie umschließende Templat verwendet werden, sind im Vorfeld die chemischen Eigenschaften und die mechanische Stabilität des Templats sowie die der erzeugten Nanostrukturen zu berücksichtigen. Gegenwärtig wird das Templat als letzter Schritt der Herstellung von Nanoröhren aufgelöst, um die Nanoröhren als Pulvermasse oder frei stehend zu erhalten. Besonders in der Kombination aus organischen Templat und anorganischen Nanostrukturen ist es problemlos möglich, die Matrix selektiv und ohne Schädigung der Nanostrukturen zu entfernen.

Abhängig von der späteren Verwendung kann den Erfordernissen entsprechend die abgeschiedene Metalloxidschicht von der äußeren Oberfläche des Templats vor dessen Auflösen entfernt werden. Im letzten Schritt wird das Templat mittels Verwendung geeigneter organischer Lösungsmittel aufgelöst, um freigestellte Nanostrukturen zu erhalten. Im Falle anwendungsspezifischer Notwendigkeit, z. B. bei der Verwendung zum Elektrodenaufbau in Li-Ionen-Batterien, kann es sinnvoll sein, die erzeugten Nanoröhren im Templat zu belassen, um deren geometrische Eigenschaften als Metalloxid-Nanokanäle zu nutzen.

2.2.3 Herstellung der Template

Zur Herstellung der Template wurden 10-30 µm dicke Polymerfolien aus Makrofol® von Bayer Material Science verwendet. Zur Erzeugung der zylindrischen Kapillarporen wurden die Folien mit schweren Ionen, die zuvor auf eine Energie von mehreren MeV/n beschleunigt wurden, bestrahlt. Durch die kineti-

sche Energie der Ionen werden latente Ionenspuren in das Material eingebracht. Sofern der auf die Folie auftreffende Strahl nicht gesondert magnetisch angesteuert und somit gezielt auf einen Punkt der Folienoberfläche gelenkt wird, sind die in das Folienmaterial eingebrachten Ionenspuren auf der bestrahlten Fläche zufällig verteilt.

Bei gleichbleibender Templatfläche hat die Steigerung der auf die Folie eintreffenden Teilchenfluenz eine Zunahme der latenten Ionenspuren und somit eine Erhöhung der Porendichte des Templats zur Folge. Entsprechend der gewünschten Verwendung der erzeugten Template bzw. der Nanostrukturen ist es wichtig, eventuell auftretende Porenüberlappungen nach der Bestrahlung der Folien in Betracht zu ziehen und dies vor der Bestrahlung zu berücksichtigen.

Mittels Kenntnis der Teilchenfluenz Φ und des Durchmessers d der Ionenkanäle kann die Überlappungswahrscheinlichkeit P_2 zweier Poren unter Anpassung der Poisson-Verteilung wie folgt errechnet werden [47]

$$P_2 = 1 - e^{-\pi d^2 \Phi} \quad (2.1)$$

Insbesondere bei der Herstellung von Nanoröhren ist es wichtig, die Entstehung potenzieller Porenüberlappungen bei der Templatherstellung zu berücksichtigen, da es bei Überlappungen zu einem Geometrieverlust und zur Ausbildung von ineinander verlaufenden Röhren kommt (vgl. *Abbildung 4-31.b*).

Abbildung 2-4 veranschaulicht die in *Gleichung 2.1* beschriebenen funktionalen Abhängigkeiten von Porendurchmesser, Überlappungswahrscheinlichkeit und Ionenstrahldichte. Mittels zuvor definierter Überlappungen wurden die Kurven für die in dieser Arbeit angestrebten Durchmesser von ca. 100 nm und darunter berechnet. Mit zunehmender Fluenz steigt demnach die Anzahl an Porenüberlappungen.

Um die Anzahl der Porenüberlappungen bei möglichst hoher Strukturichte gering zu halten, erwies sich eine Ionenstrahldichte von 10^8 Ionen/cm² für einen überwiegenden Teil der in dieser Arbeit getätigten Untersuchungen und Präparationen als sinnvoll. Hierbei kommt es in dem für diese Arbeit wichtigen Bereich von 50-100 nm zu einer, sich für die Zielsetzung nicht nachteilig auswirkenden Häufigkeit an potenziellen Porenüberlappungen.

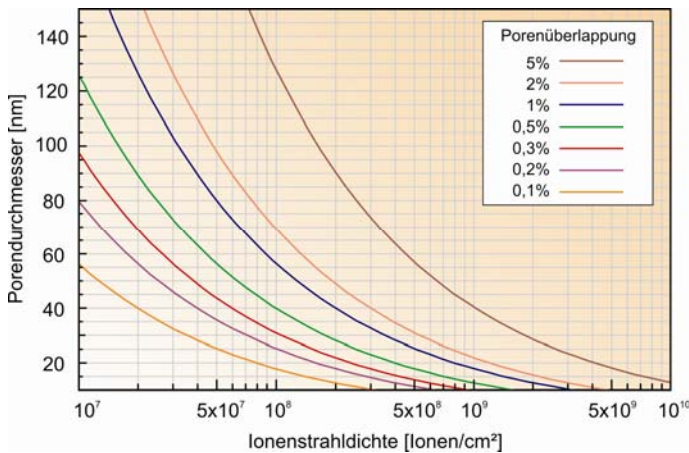


Abbildung 2-4
Verhältnis von Porendurchmesser in Relation zur Ionenstrahldichte unter Berücksichtigung prozentualer Porenüberlappungen der Poren im Templat; basierend auf Gleichung 2.1 rechnergestützt ermittelt.

Die in das Polymer eingetragenen latenten Ionenspuren sind als Bereiche zu verstehen, in welchen die chemischen Bindungen des Polymermaterials zerstört und andersartig neu aufgebaut werden. Die neu aufgebauten Bindungen können im Folgenden zu funktionellen Gruppen bestehend aus Aldehyden, Ketonen oder Alkoholen reagieren [48]. Im Gegensatz zu dem unbehandelten Polykarbonat weisen die neu entstandenen Gruppen eine erhöhte Reaktivität gegenüber ätzenden alkalischen Substanzen wie z. B. KOH oder NaOH auf. Aufgrund der erhöhten Reaktivität dieser Bereiche ist es gezielt möglich, entlang der latenten Ionenspuren Polymermaterial zu entfernen und so Kapillarporen mit den frei definierbaren Durchmessern zu erzeugen.

In der Vergangenheit wurden bereits zahlreiche Arbeiten veröffentlicht, welche die Hintergründe der Strahlenschäden in Polykarbonat und der daraus resultierenden Selektivität des Ätzprozesses ausführlich beschrieben haben [49-59]. Da in dieser Arbeit die Template ausschließlich als formgebender Körper für die zu erzeugenden Nanoröhren eingesetzt werden, wird auf ein weiteres Ausführen dieser mechanistischen Hintergründe verzichtet und bei Interesse auf die zuvor genannte Literatur verwiesen.

2.2.4 Stromlose chemische Abscheidung

Ursprünglich wurde die stromlose chemische Abscheidung durch die stromlose Metallabscheidung des Agrikulturchemikers Bernhard Tollens um etwa 1865 bekannt. Tollens beabsichtigte jedoch nicht gezielt die Entwicklung der stromlo-

sen Metallabscheidung, vielmehr diene sein Verfahren zum Nachweis von Aldehyden bzw. reduzierenden funktionellen Gruppen. Erstmals Mitte der 1940er Jahre wurde durch Brenner und Riddell die Möglichkeit einer kontrollierbaren stromlosen Abscheidung entdeckt [60, 61].

Die stromlose chemische Abscheidung wurde seit ihrem Ursprung zum industriellen Verfahren weiterentwickelt. Dementsprechend kann derzeit eine Reihe von Metallen wie Kobalt [62], Kupfer [63-65], Nickel [66], Gold [67, 68] und Silber [69-71] sowohl in der Forschung als auch in der Industrie für die Produktion metallischer Mikro- und Nanostrukturen abgeschieden werden [63, 72].

In der Vergangenheit wurde bereits eine Reihe verschiedener Methoden angewandt, um Nanostrukturen durch nasschemische Abscheidung entlang von Porenwänden zu präparieren [73, 74]. Nicht wenige der existierenden Methoden setzten eine Synthese von Nanopartikeln voraus, welche in einem weiteren Schritt an den Porenwänden abgeschieden werden [75-77]. Zur Herstellung metallischer Nanoröhren werden, neben den Elementen Kupfer [78, 79], Kobalt [80], Eisen [80], Nickel [81], oder Gold [82, 83], in der Literatur derzeit nur wenige weitere Arbeiten genannt.

Unter Verwendung von Templaten erfolgt deren Herstellung oftmals mittels galvanischer Abscheidung [84]. Allerdings bestehen einige Defizite bei dieser Methode in Zusammenhang mit der Abscheidung in porösen Templaten. So ist es erforderlich, das Templat einseitig mit einem dünnen Metallfilm zu beschichten, um eine Kathode für die nachfolgende Deposition bereitzustellen.

Zwar zeigt die Anwendung der galvanischen Abscheidung bei der Herstellung von Nanodrähten, dass diese mit Präzision erzeugt werden können, jedoch können nach derzeitigem Wissen unter Anwendung der galvanischen Abscheidung nur Nanoröhren mit Wandstärken von mindestens 40 nm realisiert werden [85]. Diese Wandstärken setzen entsprechend große Porendurchmesser voraus, um röhrenartige Objekte bilden zu können [86].

Für Abscheidungen mit Strukturgrößen im einstelligen Nanometerbereich erweist sich die stromlose Abscheidung als die sachdienlichere Methode, da diese eine konturgetreuere Deposition ermöglicht. Die Bezeichnung „stromlose Abscheidung“ an sich ist rein formal nicht korrekt. Wissenschaftlich betrachtet

sind die Bezeichnungen „autokatalytische Abscheidung“ [87] oder „chemisch-reduktive Abscheidung“ [88] zutreffender.

Umgangssprachlich ist dieser Terminus jedoch anerkannt [89] und soll verdeutlichen, dass entgegen der elektrolytischen (galvanischen) Abscheidung keine externen Stromquellen als Elektronendonatoren verwendet werden, um die notwendige Triebkraft zur Abscheidung der Metalle aus der Lösung zu erzeugen. Im Detail betrachtet werden bei der stromlosen Abscheidung ebenso wie bei der galvanischen Abscheidung Elektronenquellen benötigt, die es ermöglichen, in Lösung befindliche Metalle zu reduzieren.

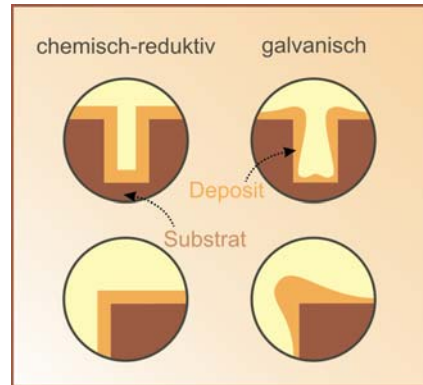


Abbildung 2-5 Schematischer Vergleich der Abscheidungspräzision zwischen galvanischer und chemisch-reduktiver Abscheidung.

Während bei der galvanischen Abscheidung von einer externen Stromquelle Elektronen bereitgestellt werden, welche die in Lösung befindlichen Metallionen reduzieren, stammen die Elektronen bei der stromlosen Abscheidung von einem der Lösung zugesetzten Reduktionsmittel. Einige Beispiele für diese Reduktionsmittel sind Chemikalien wie Ameisensäure, Hydrazin, Formaldehyd, Hypophosphit-Salze oder Borhydride. Entsprechend der durch die spätere Anwendung vorgegebenen Beschichtungsparameter in Bezug auf das Substrat, die erforderliche Schichtdicke und das Beschichtungsmaterial, gestaltet sich in der Praxis die Wahl des Reduktionsmittels.

Wenn nun keine äußere Stromquelle für die Triebkraft der Abscheidung notwendig ist, existiert auch keine primäre Stromdichteverteilung. Galvanische Verfahren induzieren an der Elektrolyt-/Elektrodengrenzfläche ein Potenzial und sorgen dadurch für die Ausbildung lokaler Ströme, woraus eine Metallabscheidung resultiert. Da keine Beeinflussung von einem elektrischen Feld ausgeht, entstehen bei der chemisch-reduktiven Abscheidung auch keine ungleichmäßigen Stromdichten an der Substratoberfläche. In der Folge sind die Schichtdichtedicken an Kanten und Poren in der Regel überaus einheitlich, wie *Abbildung 2-5* schematisch darstellt. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass es im

Vorfeld nicht notwendig ist, ein leitfähiges Templat zu präparieren und somit Polymere und andere nicht leitende Substrate direkt als Templat verwendet werden können.

Um zu verhindern, dass bei der auf Autokatalyse basierenden stromlosen chemischen Abscheidung die in der Lösung befindlichen Elektronen zu einer sofortigen Reduktion des solvatisierten Metalls führen, werden dem Abscheidebad Stabilisatoren zugefügt. Diese Stabilisatoren in Form von Komplexbierungsmitteln, wie z. B. Weinsäure, Gluconsäure, Ethylendiamintetraacetat (EDTA) oder Triethanolamin (TEA), verhindern durch Komplexbierung der solvatisierten Metalle deren spontanes unkontrolliertes Ausfällen [90].

Neben der Wahl des Reduktionsmittels ist somit auch die Wahl des Komplexbildners ausschlaggebend für die zielorientierte Metallabscheidung. Oftmals sind die Prozesse der chemisch-reduktiven Abscheidung thermodynamisch träge, so dass neben erhöhter Temperatur stets ein Katalysator erforderlich ist.

Das autokatalytische Wachstum ist, entgegen den galvanischen Prozessen, allerdings nicht einfach zu kontrollieren, da durch die Vielzahl der Abscheideparameter, wie z. B. Abscheidezeit, Stoffmengenanteile sowie Art und Konzentration des Reduktionsmittels, die aufwachsenden Nanoröhren direkt beeinflusst werden.

Durch Anwendung stromloser Abscheidung unter optimalen Prozessparametern ist es derzeit möglich, metallische Nanoröhren mit Mindestwandstärken von 25 nm zu generieren [79, 91-93]. Dünnere Wandstärken konnten der Literatur zum Zeitpunkt dieser Arbeit nicht entnommen werden.

Zur Herstellung von filigranen Nanoröhren aus Metalloxiden bietet sich daher eine produktspezifische Optimierung der stromlosen Abscheidung an. Nach derzeitiger Kenntnis existieren bisher jedoch keine Verfahren, welche es ermöglichen würden, metalloxidische Nanoröhren mittels stromloser Abscheidung auf direktem Wege herzustellen.

2.3 GRUNDLAGEN DER STROMLOSEN ABSCHIEDUNG

2.3.1 Autokatalyse

Der chemisch-reduktiven Abscheidung wird, entgegen anderen katalyseabhängigen Reaktionen, kein gesonderter Katalysator zugefügt, da der Abscheidungsprozess autokatalytisch verläuft. Als autokatalytisch werden chemische Reaktionen bezeichnet, bei denen das Reaktionsprodukt selbst die Reaktion beschleunigt. Daher dient im Falle der chemisch-reduktiven Abscheidung das abzuscheidende Metall selbst als Katalysator. Nachfolgend soll das Geschwindigkeitsgesetz der Autokatalyse in Anlehnung an [94] anhand eines vereinfachten Reaktionsschemas näher erläutert werden, um detailliertere Einblicke in den Katalyseverlauf zu erhalten.

Zu Beginn der Reaktion steht P für das Produkt einer chemischen Reaktion ausgehend von dem Edukt E , gemäß



Die Geschwindigkeit dieser Reaktion erster Ordnung kann wie folgt beschrieben werden:

$$v = k[E][P] = -\frac{d[E]}{dt} \quad (2.3)$$

wobei die Edukte $[E]$ und Produkte $[P]$ in Ergänzung der Konzentrationsänderung (x) zusammen mit den Ausgangskonzentrationen von Edukt $[E_0]$ und Produkt $[P_0]$ gemäß

$$[E] = [E_0] - x \quad (2.4)$$

$$[P] = [E_0] + x \quad (2.5)$$

definiert werden können. Gemäß [94] ergibt sich hieraus das Geschwindigkeitsgesetz

$$\frac{dx}{dt} = k([E_0] - x)([P_0] + x) \quad (2.6)$$

Unter Festlegung von $x = 0$ und $t = 0$ bei Reaktionsbeginn, ergibt sich das zu bestimmende Integral

$$\int_0^x \frac{dx}{([E_0] - x)([P_0] + x)} = k \int_0^t dt \quad (2.7)$$

Die rechte Seite der *Gleichung 2.7* ergibt nach Integration kt . Das Integral auf der linken Seite muss vor der Integration zuerst in dessen Partialbrüche zerlegt werden, woraus sich mit den aus *Gleichung 2.6* errechneten Nullstellen $x_1 = -P_0$ und $x_2 = E_0$ folgender Zusammenhang ergibt:

$$\int \frac{1}{([E_0] - x)([P_0] + x)} = \frac{1}{[E_0] + [P_0]} \left(\frac{1}{[E_0] - x} + \frac{1}{[P_0] + x} \right) \quad (2.8)$$

Durch Integration des Partialbruchs aus *Gleichung 2.8* ergibt sich

$$\frac{1}{[E_0] + [P_0]} \ln \frac{([P_0] + x)[E_0]}{([E_0] - x)[P_0]} = kt \quad (2.9)$$

Mit Umstellung der *Gleichung 2.9* ergibt sich die Lösung der Geschwindigkeitsgleichung gemäß

$$\frac{x}{[P_0]} = \frac{e^{([E_0] + [P_0])kt} - 1}{1 + \frac{[P_0]}{[E_0]} e^{([E_0] + [P_0])kt}} \quad (2.10)$$

In *Abbildung 2-6* ist die Auslegung von *Gleichung 2.10* grafisch dargestellt. Hieraus wird ersichtlich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit Beginn der Reaktion gering ist, da nur sehr wenig Produkt $[P]$ vorhanden ist. Sobald ausreichend

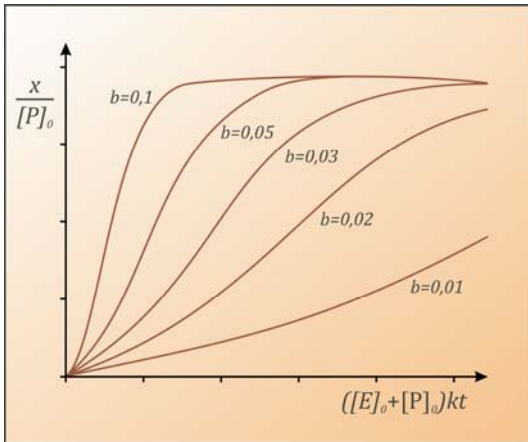


Abbildung 2-6

Verlaufsdiagramm der Produktkonzentration bei der autokatalytischen Reaktion $E \rightarrow P$ nach Gleichung 2.10; mit $b = [P]_0/[E]_0$; inhaltlich nach [94].

von diesem vorhanden ist, steigt die Reaktionsgeschwindigkeit an. In der Folge wird die Reaktion unter der Voraussetzung, dass genügend Edukt $[E]$ vorhanden ist, um den Prozess weiterhin zu versorgen, immer mehr beschleunigt, je mehr Produkt $[P]$ gebildet wird. Ab dem Zeitpunkt, an dem das Edukt $[E]$ aufgebraucht wird, verlangsamt sich die Reaktionsgeschwindigkeit, da der Prozess mangels Edukt $[E]$ nicht mehr versorgt werden kann.

2.3.2 Kontrolle der Autokatalyse

Die Verläufe der Kurven in *Abbildung 2-6* lassen die Schlussfolgerung zu, dass die Abscheiderate mittels zuvor abgeschiedener Metalle gesteuert werden kann. Aufgrund der mit Reaktionsbeginn überaus trägen Abscheidereaktion könnte die Erhöhung der Temperatur des Abscheidebads das Reaktionsgleichgewicht in Richtung der Produktseite und somit erhöhter Abscheiderate verschieben. Dies würde die autokatalytische Reaktion in gleicher Weise beschleunigen.

Die Prozessbeschleunigung und Kontrolle der Abscheiderate mittels Temperaturerhöhung wird durch eine nicht ausreichend schnelle Temperaturminderung erschwert, sobald die Reaktion eine prozessoptimale Geschwindigkeit erreicht hat. Hat die Autokatalyse bereits ausreichende Abscheideraten induziert, kann die Temperatur nicht schnell genug um das notwendige Maß reduziert werden um ein Übersteuern der Reaktion zu verhindern, ohne die Qualität des Abscheidprozesses zu beeinflussen.

Es ist allerdings möglich, die kinetischen Voraussetzungen der Autokatalyse zu beeinflussen, ohne den Prozess durch Übersteuern der Abscheidung in der Qualität seines Abscheideergebnisses zu gefährden.

Durch den Einsatz einer gewissen Menge an Metall als Katalysator vor Beginn der Abscheidung kann die Reaktion in einen kinetischen Zustand versetzt werden, der einem Metall bzw. Katalysatoranteil einer bereits beschleunigten Reaktion nahekommt. Die Abscheidereaktion zur Erzeugung von Nanoröhren darf indes nicht homogen im Volumen des Abscheidebads sondern nur an katalytisch wirkenden Oberflächen stattfinden. Demnach hat die Einbindung einer heterogenen Katalyse in Form einer Aktivierung der Substratoberfläche zu erfolgen.

2.3.3 Oberflächenaktivierung

Zur Aktivierung der Substratoberfläche erfolgt bei der chemisch-reduktiven Abscheidung üblicherweise eine Aktivierung in ein oder zwei Schritten [95-98]. Die klassische Aktivierung zur Vorbereitung der Schichtabscheidung basiert auf einer nasschemischen Sensibilisierung mittels einer Sn^{2+} -Salzlösung und der darauf folgenden nasschemischen Pd-Aktivierung [99-101].

Shijitha et al. [102] sowie Shukla et al. [103] ersetzten das Palladiumsalz mit einem Silbersalz zur Abscheidung von metallischen Schichten, behielten jedoch die Zinn-Sensibilisierung bei. Ähnlich ist die Vorgehensweise auch bei der Arbeit von Kobayashi et al., welche nach angewandter Zinn-Sensibilisierung Silberpartikel auf sphärischen Substraten aufwachsen ließen [104].

Zusätzlich sind weitere Verfahren bekannt, welche auf der Aktivierung unter Verzicht der Zinn-Sensibilisierung und der Verwendung von ausschließlich Silber- [105-107] oder Palladiumsalzen [108, 109] basieren.

2.3.4 Verfahrenstechnische Anwendung

Die ursprüngliche sowie die industriell entwickelte Anwendung der chemisch-reduktiven Abscheidung hat überwiegend die Generation von Schichtsystemen im Bereich mehrerer Mikrometer zur Aufgabe. In gleicher Weise bezogen sich die vorgenannten Arbeiten überwiegend auf Systeme im Mikrometerbereich und nicht auf die Erzeugung von Nanostrukturen. Aus mikroskaliger Betrachtungsweise haben die zuvor genannten Kürzungen oder der Austausch einzelner

Aktivierungsschritte keinen nachteiligen Einfluss auf die jeweils geforderte Qualität der Abscheidung.

Ähnlich der Arbeit von Shukla et al. [110], bei welcher nach dem Aktivierungsprozess Kupfer-Partikel mit einer Größe von 200-300 nm abgeschieden wurden, sind die Aktivierungsprozesse der zuvor genannten Verfahren für die jeweiligen Anwendungen sicherlich geeignet.

Da jedoch die Herausforderung dieser Arbeit u.a. darin bestand, ein Verfahren zu entwickeln, mit welchem dünnwandige Nanoröhren mit einem Durchmesser im zweistelligen Durchmesserbereich und einer Wandstärke im unteren Nanometerbereich erzielt werden können, erschienen die bekannten Aktivierungsprozesse für das Vorhaben nicht geeignet. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit der Aktivierungsprozess – entgegen der in der Literatur beschriebenen Vorgehensweise – nicht reduziert oder vereinfacht, sondern auf insgesamt drei aufeinanderfolgende Aktivierungsschritte erweitert.

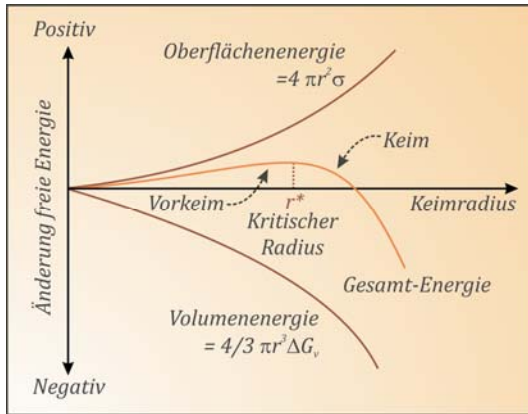
Um möglichst kleine Keimdurchmesser zu erreichen, wurden somit unter aufeinanderfolgender Verwendung von Sn^{2+} , Ag^+ und Pd^{2+} -Salzlösungen katalytisch wirkende Keime auf der Templatoberfläche abgeschieden. Die genauen Überlegungen, welche zu diesem zusätzlichen Verfahrensschritt führten, werden im Folgenden Abschnitt näher erläutert.

2.4 KEIMBILDUNG UND KEIMWACHSTUM

Zu Beginn der näheren Betrachtung der Keimbildung im Zuge der Aktivierung der Templatoberfläche muss zwischen zwei Keimbildungssystemen differenziert werden: der homogenen und der heterogenen Keimbildung [111].

2.4.1 Homogene Keimbildung

Der Kristallisation aus Schmelzen und übersättigten Lösungen liegt homogene Keimbildung zugrunde, wenn die Kristallisation ohne Beteiligung von Fremdkörperoberflächen im Volumen der Schmelze oder der Lösung einsetzt. Die Kristallisation aus der Schmelze ist temperaturbestimmt und setzt eine ausreichende Unterkühlung der Schmelze voraus, wobei die Temperaturerniedrigung

**Abbildung 2-7**

Darstellung der Energieveränderung eines Zweiphasensystems fest/flüssig mit der sich ändernden Größe des Festkörpers; inhaltlich nach [112].

die treibende Kraft der Kristallisation darstellt. Bei Lösungen tritt Keimbildung ab einer Übersättigung der Lösung ein, wobei hierbei die Löslichkeit bzw. die Konzentration der keimbildenden Substanz die thermodynamische Triebkraft ausbildet.

Zur Beschreibung der Keimbildungsvorgänge ist es sinnvoll, das System vereinfacht darzustellen und anzunehmen, dass der Keim sphärischen Ursprungs ist und den Radius r besitzt. Zudem werden Oberflächeneffekte als proportional zur Oberfläche des Keims angenommen und der freien Energie zugerechnet.

Sowohl in Lösungen als auch Schmelzen ist die Verringerung der Volumenenergie ΔG_v des Festkörpers in Bezug auf die Volumenenergie der Flüssigkeit Grundlage der Keimbildung, wobei die freiwerdende Energiedifferenz ΔG_{Hom} mit expandierendem Volumen des Festkörpers ansteigt.

Bei der Kristallisation der Keime entsteht durch die gewonnene Keimoberfläche eine zusätzliche Fest/Flüssig-Grenzfläche, deren Grenzflächenenergie σ ebenfalls mit wachsendem Keim ansteigt.

Aus der Konkurrenz der Umbildungen ergibt sich die Änderung der freien Energie des Systems gemäß

$$\Delta G_{Hom} = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + 4 \pi r^2 \sigma \quad (2.11)$$

wobei $4\pi r^2$ die Oberfläche des sphärischen Keimlings, $4/3 \pi r^3$ dessen Volumen, ΔG_v die freie Volumenenergie und σ die freie Grenzflächenenergie darstellen.

Aus *Abbildung 2-7* wird ersichtlich, dass die Gesamtenergie des Keims mit dem Beginn seines Wachstums sehr klein ist. Mit fortschreitendem Wachstum nimmt die freie Energie zu und der Keim tendiert dazu sich wieder aufzulösen. Sobald der Keim den kritischen Radius r^* überragt, nimmt die Gesamtenergie auch mit wachsendem Keim weiter ab, wodurch der Keim energetisch stabil ist und in die Wachstumsphase bis hin zur Kristallbildung übergeht.

2.4.2 Heterogene Keimbildung

Im Gegensatz zur homogenen Keimbildung findet die heterogene Keimbildung nicht in der Lösung oder Schmelze, sondern an Oberflächen, welche günstige energetische Bedingungen bieten, statt. Die heterogene Keimbildung setzt ein, wenn sich aus der flüssigen Phase, z. B. dem Abscheidebad, Atome an der Substratoberfläche anlagern.

Die Oberfläche kann nun als dritte Phase im Modell betrachtet werden, welche aktiv an der Reduktion der freien Energie beteiligt ist und dadurch die Bildung von Keimen oberhalb ihrer kritischen Größe ermöglicht. Die Voraussetzung hierfür ist allerdings, dass die Substratoberfläche nicht selbst aus dem abzuscheidenden Metall besteht oder mit diesem partiell beschichtet ist.

Maßgebend für die Bildung von Keimen sind die Grenzflächenenergien der jeweiligen Phasengrenzflächen. Diese Grenzflächenenergien werden durch den Benetzungswinkel θ ausgehend vom Kontaktpunkt der flüssigen Phase und der

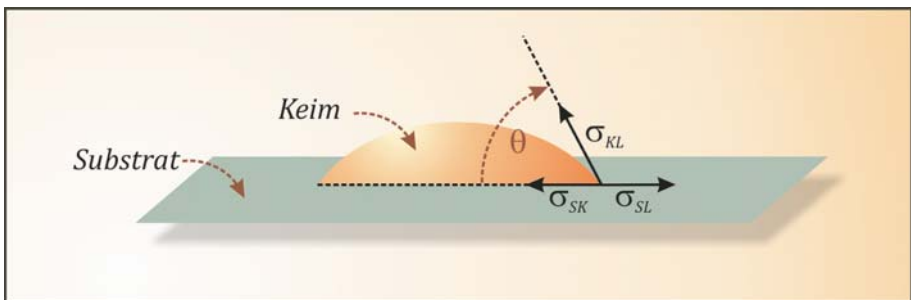


Abbildung 2-8 Veranschaulichung der Substratbenetzung bei heterogener Keimbildung, wobei: KL – Keim/Lösung; SL – Substrat/Lösung; SK Substrat/Keim; inhaltlich nach [113].

Substratoberfläche, dargestellt in *Abbildung 2-8*, wiedergegeben. Der Winkel θ ergibt sich gemäß der Young'schen Randwinkelgleichung aus dem Gleichgewicht der Grenzflächenenergien der drei beteiligten Phasengrenzen [114], gemäß

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{SL} - \sigma_{SK}}{\sigma_{KL}} \quad (2.12)$$

Die Änderungen der freien Energie ΔG_{Het} bei der heterogenen Keimbildung, kann nach [114] analog der Berechnung von ΔG_{Hom} unter homogener Keimbildung unter Einbezug der Randwinkelfunktion durch

$$\Delta G_{Het} = \Delta G_{Hom} f(\theta) \quad (2.13)$$

beschrieben werden, wobei für $f(\theta)$ gilt:

$$f(\theta) = \frac{1}{4}(2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \quad (2.14)$$

Mit Änderung der Winkelbereiche von $\theta = 0$ bis $\theta = \pi$ variiert f von 0 bis 1. Letztlich kann $f(\theta)$ als Volumenverhältnis aus dem Volumen des entstandenen Keims und dessen maximal mögliches Volumen als Kugel verstanden und wie folgt ausgedrückt werden

$$f(\theta) = \frac{V_{Keimsegment}}{V_{Keimkugel}} \quad (2.15)$$

Auf Grundlage der *Gleichung 2.11* ergibt sich mit Berücksichtigung der *Gleichungen 2.12 bis 2.14* nachfolgender Zusammenhang für die Änderungen der freien Energie bei der heterogenen Keimbildung:

$$\Delta G_{Het} = \frac{1}{3}\pi r^3(2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)\Delta G_v + 2\pi r^2(1 - \cos \theta)\sigma_{KL} \quad (2.16)$$

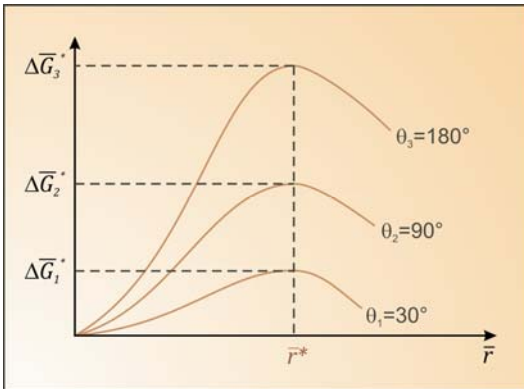


Abbildung 2-9

Änderung der freien Energie bei der heterogenen Keimbildung als Funktion des Keimradius r und des Benetzungswinkels θ , wobei r^* die kritische Keimgröße darstellt; inhaltlich nach [115].

Dabei stellt der erste Term die Funktion der freigesetzten Energie bei der Bildung des Keims bzw. bei dessen Oberflächenvergrößerung dar. Der zweite Term beschreibt die Energie, die zur Bildung einer stabilen isotropen Grenzfläche zwischen Keim und Lösung aufgebracht werden muss. Die Änderung der freien Energie in *Gleichung 2.13* basiert demnach nicht nur auf dem Keimradius, sondern zusätzlich auch auf dem Benetzungswinkel θ .

Abbildung 2-9 zeigt die Zusammenhänge aus *Gleichung (16)* in Bezug auf drei unterschiedliche Benetzungswinkel, wobei r^* den Radius darstellt, ab welchem der Keim stabil ist und weiter anwachsen kann. Aus dem Diagramm wird ersichtlich, dass die freie Energie mit einem abfallenden Benetzungswinkel herabgesetzt wird und dadurch die Ausbildung stabiler Keime bei geringeren Benetzungswinkeln begünstigt ist.

Die Größe der Benetzungswinkel wird jedoch nicht nur durch die Grenzflächenenergien von Substrat, Lösung und Keim beeinflusst, sondern zusätzlich durch die Geometrie der Substratoberfläche. Mit *Abbildung 2-10* wird verdeutlicht, dass bei gleichen Grenzflächenenergien, folglich bei gleichbleibendem Benetzungswinkel, eine Krümmung der Oberfläche das Verhältnis Oberfläche/Volumen verringert.

Diese Abnahme wirkt sich gemäß *Gleichung 2.16* direkt auf eine Herabsetzung von ΔG_{Het} aus. Letztendlich kann ΔG_{Het} demnach auch durch Oberflächenrauigkeiten reduziert werden.

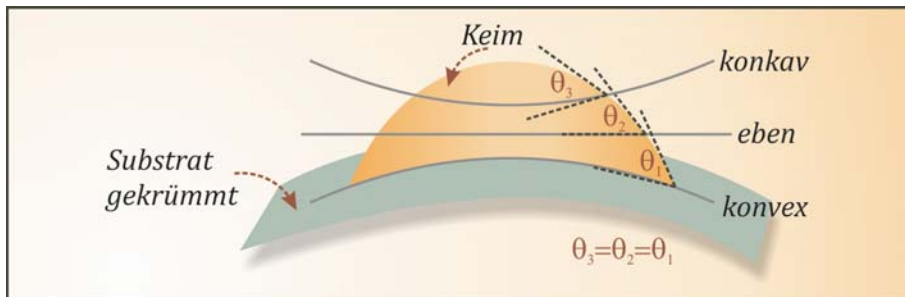


Abbildung 2-10 Schematische Darstellung möglicher Keim/Substrat-Grenzflächen basierend auf unterschiedlichen Substratkrümmungen bei gleichen Benetzungswinkel θ ; inhaltlich nach [113].

Im Falle der Templatsynthese stellen die Wandungen der Porenkanäle eine konkav gekrümmte Oberfläche dar, wodurch die spontane Keimbildung innerhalb der Poren gegenüber der ebenen Templatoberfläche begünstigt wird.

Unter Kenntnis der zuvor benannten Hintergründe der Keimbildung kann die stromlose Abscheidung analog zur Keimbildung aus einer Schmelze heraus betrachtet werden. Der Mechanismus kann weitestgehend als Agglomeration von Adatomen auf der Templatoberfläche betrachtet werden, welche nach Erreichen der kritischen Keimgröße weitere Adatome aufnehmen, um zur Wachstumsphase und Kristallbildung überzugehen.

2.4.3 Keimbildungsvorgänge

Im Vergleich zur Metallabscheidung auf metallischen Oberflächen existieren zwischen der Templatoberfläche und den Metallionen nur schwache Wechselwirkungen. Anhand der sich daraus ergebenden, weitestgehend arbiträren Positionierung der Abscheidekeime können die Wachstumsvorgänge während der Sensibilisierung bzw. Aktivierung als Inselwachstum nach dem Volmer-Weber-Modell [116] verstanden werden.

Abbildung 2-11 veranschaulicht die einzelnen Keimbildungsvorgänge an der Templatoberfläche schematisch. Das Inselwachstum der Keimbildung mittels zuvor solvatisierter Metallionen kann gemäß Kanani [115] in sieben aufeinanderfolgende Schritte untergliedert werden:

Die von einer Hydrathülle umgebenen, solvatisierten Metallionen nähern sich, u. a. getrieben durch Diffusionsvorgänge, der Templatoberfläche ①. An der Oberfläche kommt es durch Wechselwirkungen zu einem Elektronentransfer ②, welcher die schrittweise Abgabe der Hydrathülle der solvatisierten Metallionen zur Folge hat. Parallel zur Abgabe der Hydrathülle bildet sich ein Adatom aus, welches an einer beliebigen Stelle der Substratoberfläche adsorbiert ③. Die hierdurch gebildeten Adatome diffundieren entlang der Substratoberfläche ④ und bilden energetisch günstigere Keimzentren aus ⑤. Durch Fortschreiten der Keimbildung anhand diffusionsgetriebener Angliederung weiterer Adatome an diese Keimzentren ⑥ beginnt mit Erreichen der kritischen Keimgröße das Keimwachstum und die Gefügeausbildung ⑦.

Der genaue Mechanismus der Keimbildung und des Keimwachstums wurde in der Vergangenheit unter Anwendung elektrochemischer Methoden oftmals untersucht und es wurden verschiedenste Modelle hierfür aufgezeigt [117-120]. Nicht alle Überlegungen hielten einer späteren Überprüfung stand. So wurde die bereits etablierte Keimwachstums-Theorie von Scharifker [120] in einer Arbeit von Sluyters-Rehbach et al. [121] und nahezu zeitgleich von Jacobs [122] in gleichem Maße kritisiert.

Aus der Arbeit von Jacobs kann entnommen werden, dass kleinere Keime in ihren dimensional Verhältnissen zu größeren Keimen differenziert aufwachsen. Im Laufe des Keimwachstums ändern sich demnach sowohl die Wachstumsrichtung als auch die orientierungsbezogene Wachstumsrate.

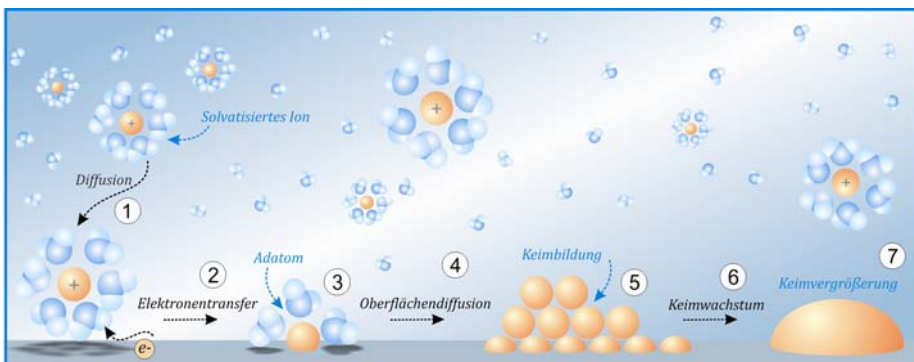


Abbildung 2-11 Illustration der Keimbildungsvorgänge zur Sensibilisierung/Aktivierung der Templatoberfläche.

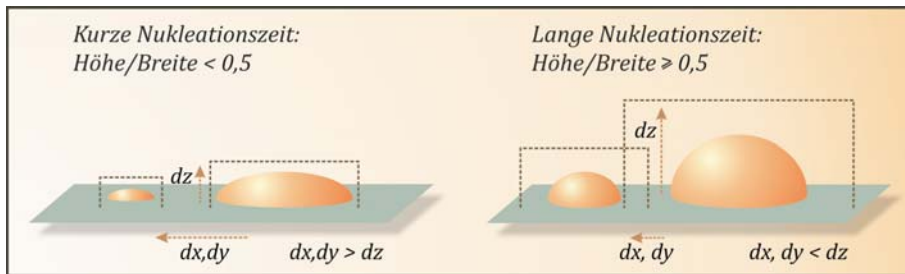


Abbildung 2-12 Schematische Darstellung der Keimvergrößerung; **links** mit kurzer Nukleationszeit; **rechts** mit langer Nukleationszeit.

Gemäß *Abbildung 2-12* findet zu Beginn der Keimbildung das Wachstum bevorzugt zweidimensional auf der Substratoberfläche statt. In diesem Wachstumsstadium liegt das Abmessungsverhältnis der Keime bei $z/x; y < 0,5$. Mit fortschreitender Flächeneinnahme kommt es zur Überlappung der Diffusionszonen benachbarter Keime, wodurch das Keimwachstum in der x,y -Ebene gebremst wird. Daraus resultierend, wachsen die Keime bevorzugt in z -Richtung und deren Abmessungsverhältnisse ändern sich zu $z/x; y \geq 0,5$. Erst kürzlich veröffentlichten Liao et al. eine nanotechnologische Arbeit über die Abscheidung von Kobalt-Keimen auf einer Graphenoberfläche [123]. Die von Liao et al. erzeugten Keime besaßen Größenverhältnisse in guter Näherung zu den von Jacobs und Sluyters-Rehbach et al. getätigten Überlegungen.

Die Herstellung von Nanoröhren unter Anwendung chemisch-reduktiver Abscheidung setzt Aktivierungskeime mit maximaler Höhe von weniger als der Hälfte der zu erzielenden Röhrenaußendurchmesser voraus. Unter Berücksichtigung der Zielsetzung dieser Arbeit, ein Verfahren zur Präparation möglichst dünnwandiger Nanoröhren zu entwickeln, ist es zielführend, maximale Keimhöhen im einstelligen Nanometerbereich zu belassen.

Neben geringen Keimhöhen wird zudem eine möglichst hohe Keimdichte angestrebt, um damit viele katalytisch aktive Zentren für die spätere Abscheidung zu erlangen. Eine hohe Keimdichte benötigt entsprechende Nukleationszeit zur Ausbildung vieler Keimpunkte, da nicht alle Keime gleichzeitig entstehen.

Mit zunehmender Nukleationszeit erhöht sich allerdings auch die Wahrscheinlichkeit, dass sich Diffusionszentren überlappen und die Keime ungewünscht

hoch aufwachsen. Da beide Vorgaben zueinander konträr sind, muss die gemäß der Literatur standardisierte Aktivierung in erweiterter Manier erfolgen.

Wie bereits in *Abschnitt 2.4.3* erwähnt, können die notwendigen Vorgaben durch Erweiterung des Aktivierungsprozedere um einen weiteren Aktivierungsschritt erfüllt werden. Die mechanistischen Abläufe und Erweiterungen einzelner Aktivierungsschritte werden in *Abschnitt 2.7* detailliert erläutert.

2.4.4 Keimwachstumsmoden

Haben Keime ihre kritischen Keimradien überwunden, wachsen diese entsprechend ihrer spezifischer Oberflächenenergien in drei zu unterscheidenden Wachstumsmoden auf, welche in *Abbildung 2-13* illustrativ dargestellt sind.

Unter Berücksichtigung atomarer Bindungskräfte sowie der Wechselwirkungen zwischen dem zur Verfügung stehenden Substrat und der sich ausbildenden Abscheidung, können diese Wachstumsmoden aus den für das Wachstum aus Gasphasen oder Schmelzen entwickelten Mechanismen adaptiert werden [115].

Ist die Bindung der aufwachsenden Schichtatome untereinander schwächer als die Bindung zwischen den Schichtatomen und des Substrats, beginnt das Wachstum einer zweiten Atomlage erst nachdem die erste Monolage das Substrat vollständig bedeckt. Dieser als Frank-van-der-Merwe-Wachstum bezeichnete Wachstumsmodus kann durch den Zusammenhang der spezifischen Oberflächenenergien wie folgt beschrieben werden:

$$\sigma_{SL} > \sigma_{SK} + \sigma_{KL} \quad (2.17)$$

Sind die schichtbildenden Atome auf dem Substrat, gemäß

$$\sigma_{SL} < \sigma_{SK} + \sigma_{KL} \quad (2.18)$$

untereinander stärker gebunden als zum Substrat, kommt es zur Ausbildung von Inseln mit einer Höhe von mehreren Atomlagen, ohne dass die Substratoberfläche vollständig bedeckt ist. Dieser Wachstumsmodus wird als Volmer-Weber-Wachstum bezeichnet.

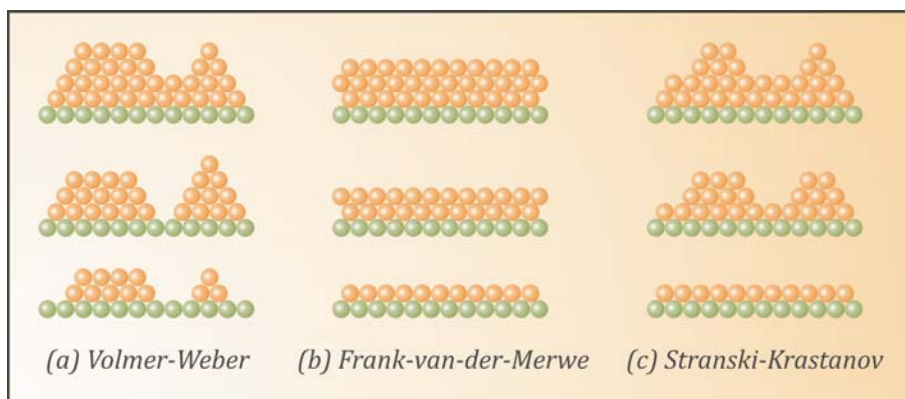


Abbildung 2-13 Darstellung der drei Wachstumsmoden zur Beschreibung des Schichtwachstums. **(a)** Volmer-Weber-Wachstum, **(b)** Frank-van-der-Merwe-Wachstum und **(c)** Stranski-Krastanov-Wachstum; inhaltlich nach [116].

Beim dritten Wachstumsmodus, dem Stranski-Krastanov-Wachstum, bilden sich zu Beginn des Wachstumsmodus erst eine oder mehrere geschlossene Atomlagen auf dem Substrat aus, bevor ein Übergang zum Inselwachstum stattfindet. Budevski et al. beschäftigten sich ausgiebig mit der Phasenausbildung und den Wachstumsmoden der elektrochemischen Metallabscheidung. Deren Erkenntnissen zufolge findet sowohl bei der elektrochemischen Abscheidung als auch bei der chemisch-reduktiven Abscheidung überwiegend Volmer-Weber-Wachstum statt [124].

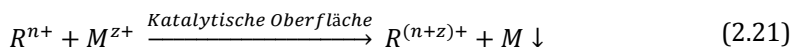
2.5 MECHANISTIK DER STROMLOSEN ABSCHIEDUNG

2.5.1 Chemische Abläufe

Die grundlegende chemische Reaktion der stromlosen Abscheidung kann gemäß den nachfolgenden Halbzellengleichungen in allgemeiner Form beschrieben werden:



Bei Existenz einer katalytischen Oberfläche werden durch heterogene Oxidation eines Reduktionsmittels Elektronen, entsprechend *Gleichung 2.19*, gewonnen. Die Elektronen reduzieren im Folgenden die im Abscheidebad solvatisierten Metallionen (*Gleichung 2.20*), wodurch Metallatome entstehen, welche sich auf der katalytischen Oberfläche abscheiden. Die Bruttoreaktion des Gesamtvorgangs kann somit entsprechend *Gleichung 2.21* zusammengefasst werden:



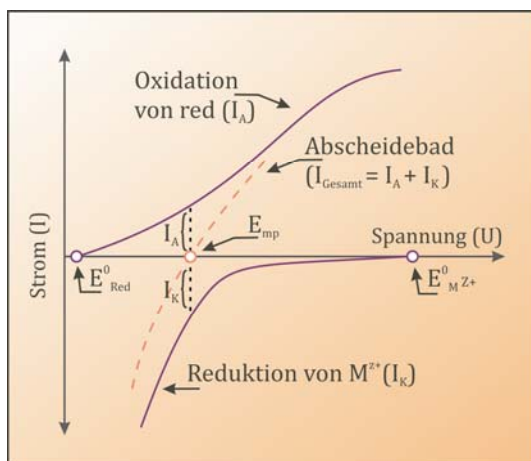
Gleichung 2.20 repräsentiert die Halbreaktion der Metallabscheidung im chemisch-reduktiven Prozess und ist im Wesentlichen mit den Vorgängen bei einer galvanischen Abscheidung vergleichbar.

Hinsichtlich verwendeter Reduktionsmittel und deren Reduktionsmechanismen wurden in der Vergangenheit sowohl organische [125] als auch komplexe anorganische Oxidationsreaktionen [126, 127] gleichermaßen unter Anwendung elektrochemischer Methoden untersucht. Demzufolge liegt es nahe, stromlose Abscheidungsprozesse mit bekannten Prozessen aus der Galvanik zu beschreiben.

2.5.2 Mischpotenzial-Theorie

Erst einige Jahrzehnte nach Brenner und Riddell forcierten Paunovic und Saito unabhängig voneinander die These, dass der Mechanismus einer stromlosen Abscheidung mittels einfacher elektrochemischer Ansätze erklärt werden könne [128]. Beide vertraten die Meinung, dass das ausgebildete Potenzial einer Oberfläche, die einem stromlosen Abscheidungsprozess unterzogen wurde, als ein Mischpotenzial verstanden werden kann [129].

Dieses Mischpotenzial befindet sich der Definition nach zwischen den beiden am Prozess beteiligten Potenzialen der anodischen und kathodischen Teilreaktionen. Der Grundgedanke zur Mischpotenzial-Theorie bei der stromlosen Abscheidung basierte auf dem zum Verständnis von Korrosionsreaktionen entwickelten Konzept von Wagner und Traud Ende der 30er Jahre des letzten Jahrhunderts [130].

**Abbildung 2-14**

Wagner-Traud-Diagramm² zur Veranschaulichung der gesamten (I_{Gesamt}) und der Einzelkomponenten (I_A ; I_K) Strom-Spannungs-Kurven für eine Bruttoreaktion einer stromlosen Abscheidung; inhaltlich nach [131].

Abbildung 2-13 zeigt eine schematische Darstellung der Vorgänge einer stromlosen Abscheidung unter Bezugnahme auf die Mischpotenzial-Theorie [132]. Die beiden durchgezogenen Strom-Spannungskurven stellen jeweils den reduktiven sowie den oxidativen Anteil der beiden Teilreaktionen dar. Die dazwischen liegende, gestrichelte Kurve entspricht der Strom-Spannungskurve der gesamten Abscheidelösung. Die Oxidation des Reduktionsmittels wird als vollständig kinetisch kontrolliert betrachtet, während die Reduktion der solvatisierten Metallionen von einer gemischt kinetischen Diffusion beeinflusst wird [133].

Die Strom-Spannungskurven der anodischen und kathodischen Teilreaktionen schneiden die Spannungsachse an dem jeweils zugehörigen Gleichgewichtspotenzial, gekennzeichnet durch die Punkte E_{Red}^0 (anodisch) und E_{MZ+}^0 (kathodisch). Am Punkt E_{mp} stimmen die anodischen und kathodischen Ströme überein. An diesem Punkt besteht ein Gleichgewicht der Oxidations- und Reduktionsreaktion innerhalb des Abscheidebads. Während die Oxidationsreaktion dazu bestrebt ist, das Potenzial über E_{Red}^0 anzuheben, drückt die Metall abscheidende Reduktionsreaktion das Potenzial unter den Wert E_{MZ+}^0 . Somit ist am Punkt E_{mp} die abgeschiedene Metallmenge gleich dem oxidierten Anteil des Reduktionsmittels.

² Carl Wagner und Wilhelm Traud erarbeiteten die Grundlage für später folgende Theorien im Jahre 1938 am Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt.

Die vorgehenden Ausführungen lassen nun die Annahme zu, dass der Mechanismus einer stromlosen chemischen Abscheidung ebenfalls unter Anwendung der Mischpotenzial-Theorie zu beschreiben ist.

2.5.3 Anwendung der Mischpotenzial-Theorie

Im Jahre 1975 beobachtete DeMinjer, dass die anodischen und kathodischen Reaktionen bei stromloser Nickelabscheidung unter Verwendung von Hypophosphit an unterschiedlichen Elektroden stattfinden und bestätigte damit die Gültigkeit der von Paunovic und Saito entwickelten Mischpotenzial-Theorie [134].

Nach DeMinjer folgten weitere Arbeiten, welche die Anwendbarkeit der Mischpotenzial Theorie zur Prozesskontrolle der stromlosen Abscheidung unter Verwendung unterschiedlichster Metalle und Reduktionsmittel bestätigten [135-139].

Mit Verständnis der ablaufenden Prozesse ist es nun möglich, die Strom-Spannungskurve eines stromlosen Abscheidebads entsprechend der in der Praxis gewünschten bzw. erforderlichen stromlosen Abscheidung zu modifizieren. Eine Möglichkeit hierzu bestünde darin, die Lage der Strom-Spannungskurve des Abscheidebads durch die Wahl des Reduktionsmittels zu beeinflussen. Weiterhin wäre es denkbar, die Potenziale des Abscheidebads durch Variation des *pH*-Werts zu verändern und somit die Abscheidekinetik des Systems zu optimieren.

2.6 AUFBAU ELEKTROCHEMISCHER ABSCHIEDEBÄDER

2.6.1 Empirik der Badzusätze

Die mindestens notwendigen Inhaltstoffe eines wässrigen chemisch-reduktiven Abscheidebads sind neben dem Salz des abzuscheidenden Metalls ein geeignetes Reduktionsmittel als Reaktionspartner. Neben *pH*-Wert und Temperatur werden bei industriellen Beschichtungsverfahren zusätzlich die Bestandteile der Abscheidebäder anwendungsorientiert variiert. So enthalten die-

se Abscheidebäder Beimischungen wie Komplexierungsmittel, Tenside, Glanzbildner oder auch Reaktionsbeschleuniger und Inhibitoren [140].

Kommerziell erhältliche Abscheidebäder sind in ihrer Mechanistik mehr als komplex und das Zusammenspiel der Inhaltsstoffe größtenteils unverstanden. In der Praxis erfolgt sowohl die Auswahl der Zusätze als auch deren Konzentration meist empirisch. Daher basiert ein Großteil der Badzusätze auf Erfahrungswerten, die ausschließlich auf Testreihen begründet sind [115].

Um spontane Zersetzung des Abscheidebads sowie zu hohe Abscheideraten und Abscheidung abseits katalytisch aktivierter Oberflächen zu vermeiden, werden den Bädern oftmals Komplexierungsmittel zugesetzt. Diese Komplexbildner sind meist organische Säuren oder Salze wie EDTA, Citronensäure, Glykolsäure und Oxalsäure [141]. Als Folge hiervon bilden sich Metallkomplexe, welche die Reduktion der gebundenen Metalle verlangsamen, wodurch die Abscheidung besser zu kontrollieren ist.

Tenside reduzieren die Oberflächenspannung der wässrigen Lösungen, wodurch die Substrate besser benetzt werden und die Keimbildung begünstigt wird. Da der Einsatz von Komplexbildnern die Abscheidung unter Umständen derartig drastisch verlangsamt, dass keine ausreichende Abscheiderate erzielt werden kann, wird dieser Verzögerung mit dem Einsatz von sog. Reaktionsbeschleunigern entgegengewirkt. Diese Beschleuniger basieren auf organischen Additiven wie z. B. Bernsteinsäure oder Karbonsäuren [142, 143].

Bei der Metallveredelung spielen neben funktionalen Schichten auch dekorative Aspekte eine große Rolle; oftmals werden daher hochglänzende Oberflächen gefordert. In der Praxis werden hierfür sogenannte Glanzbildner aus organischen (Toluolsulfonamid, Saccharin sowie Chinolin) oder anorganischen Substanzen, wie z. B. Uranacetat, Kobaltacetat oder Schwermetalle, dem Abscheidebad zugesetzt [144].

Auch wenn der Mechanismus der Glanzbildner nicht im Detail verstanden ist, zeigt sich, dass durch den Einsatz von Glanzbildnern die Partikelgröße der abgeschiedenen Substanzen hin zu kleineren Partikeln beeinflusst wird. Mit kleineren Partikelgrößen bildet sich eine homogenere Oberfläche aus, welche den Glanzgrad des Werkstücks erhöht. Letztlich lagern sich diese Glanzzusätze je-

doch in der erzeugten Schicht mit ein, sodass deren Konzentration im Abscheidabad auf ein notwendiges Minimum beschränkt werden müssen.

Im Zuge dieser Arbeit wird dieser makroskopische Effekt in den Nanobereich adaptiert. So werden Glanzbildner zur Nukelation bei zwei Aktivierungsschritten verwendet, um möglichst kleine Katalysatorkeime zu erhalten. Während der Templataktivierung sind die Glanzbildner jedoch ohne Nachteile einsetzbar. Die Glanzbildner dieser Arbeit basieren stets auf Metallverbindungen, deren Metalle unedler sind als die in den Lösungen enthaltenen und zur Katalyse bestimmten Metallionen.

2.6.2 Reduktionsmittel

Um die gewünschten Abscheidungsergebnisse zu erzielen, ist neben der Wahl der Ausgangssubstanz, aus welcher die Schicht erzeugt wird, die Wahl des Reduktionsmittels entscheidend für den Verlauf der Abscheidereaktion. Zur Durchführung der chemisch-reduktiven Abscheidung wurde traditionell Formaldehyd nebst seinen Derivaten als Reduktionsmittel verwendet [145-147].

Formaldehyd hat in Bezug auf die Herstellung metalloxidischer Nanoröhren den entscheidenden Nachteil, dass es nur bei hohen *pH*-Werten effektiv als Reduktionsmittel genutzt werden kann [148, 149]. Sowohl einige Metalloxide als auch das Polykarbonat-Templat sind in stark alkalischen *pH*-Wert-Bereichen nicht oder nur begrenzt beständig [150, 151].

Als Alternative zu Formaldehyd stehen eine große Anzahl bereits etablierter Reduktionsmittel zur Verfügung [152-155]. Natriumhypophosphit [127, 156-158], Natriumborhydrid [159, 160], Hydrazin [161, 162] sowie Dimethylaminoboran (DMAB) [163-166] finden am häufigsten Verwendung und wurden daher in der Vergangenheit für die Herstellung unterschiedlichster Oberflächenbeschichtungen ausgiebig untersucht.

Eine Übersicht dieser vier *Reduktionsmittel* ist in *Tabelle 2-1* dargestellt. Grundsätzlich besitzen die Reduktionsmittel reaktive Wasserstoffe, welche für die freien Elektronen in dem Abscheidabad und somit für die Reduktion der Metallionen verantwortlich sind.

Tabelle 2-1 Übersicht der Eigenschaften der meist verwendeten Reduktionsmittel bei der chemisch-reduktiven Abscheidung.

Reduktionsmittel	Strukturformel	E^0 [167]	Verfügbare Elektronen	pH-Bereich [168]
Dimethylaminoboran ($C_2H_{10}BN$)	$\begin{array}{c} H_3C & & H \\ & \diagdown & / \\ & N-B & \\ & / & \diagdown \\ H_3C & & H \end{array}$	-1180 mV	6	6-10
Natriumborhydrid ($NaBH_4$)	$Na^+ \left[\begin{array}{c} H \\ \\ H-B-H \\ \\ H \end{array} \right]^-$	-1240 mV	8	12-14
Hydrazin (N_2H_4)	$\begin{array}{c} H & & H \\ & \diagdown & / \\ & N-N & \\ & / & \diagdown \\ H & & H \end{array}$	-1160 mV	4	8-11
Natriumhypophosphit ($Na H_2PO_2 \cdot H_2O$)	$Na^+ \left[\begin{array}{c} H & & O \\ & \diagdown & // \\ & P & \\ & / & \diagdown \\ H & & O \end{array} \right]^-$	-880 mV -1380 mV	2	4-6 7-10

Im Detail betrachtet weisen die in *Tabelle 2-1* dargestellten Substanzen jedoch signifikante Unterschiede auf, welche für die jeweilige Oberflächenbehandlung entscheidend sind. So sind die Charakteristika des Reduktionsmittels für die spätere Struktur der abgeschiedenen Schicht verantwortlich.

Zudem beeinflusst die Konzentration des Reduktionsmittels die Abscheiderrate, welche in der Regel mit steigender Konzentration ansteigt und dahingehend auch eine tragende Rolle bezüglich der Stabilität des Abscheidebades spielt. Maßgeblich für den Ablauf der Reduktion ist das Redox-Potenzial sowie der pH-Wert, bei welchem sich das Redox-Potenzial ausbildet. Letztendlich ist eine Abscheidung nur möglich, wenn das Redox-Potenzial der abzuscheidenden Ionen größer ist als das Redox-Potenzial des Reduktionsmittels.

Unter Anbetracht der für die erzeugten metalloxidischen Nanoröhren zulässigen pH-Wert-Bereiche, können einige Reduktionsmittels bereits im Vorfeld für

die Verwendung ausgeschlossen werden. So zeigen sich die idealen Bereiche von Natriumborhydrid und Hydrazin als zu alkalisch. Natriumhypophosphit wäre aufgrund seines Redox-Potenzials und seines weiten *pH*-Wert-Bereichs durchaus interessant. Da viele Oxide wenig Beständigkeit in sauren wässrigen Lösungen aufweisen, könnte dessen *pH*-Wert-Bereich ($pH = 7-10$) verwendet werden. Allerdings zeigen auf Natriumhypophosphit basierende Abscheidebäder keine ausreichende Stabilität, so dass diese mit Stabilisatoren versehen werden müssen, um ihren Zerfall zu verlangsamen [169].

Zur Stabilisation werden sowohl organische als auch anorganische Substanzen, oft auch in Kombination, eingesetzt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollen die Strukturen jedoch mit möglichst geringer Einlagerung von Fremdstoffen hergestellt werden, so dass ein reduktives System gefunden werden muss, welches ohne negativen Einfluss auf das gewünschte Ergebnis verwendet werden kann.

Obgleich in der Literatur ausreichend Reduktionsmittel/Metall-Systeme zur chemisch-reduktiven Abscheidung von Metallen und Metalloxiden beschrieben werden, sind jene für diese Arbeit nur als grob richtungsweisend anzusehen. Sind die beschriebenen Verfahren aufgrund ihrer Anwendungsgebiete industrieller Natur, so werden deren bevorzugte Schichtsysteme in Schichtdicken von mehreren Mikrometern aufgebracht.

Bisherige Verfahren in der Nanotechnologie basieren überwiegend auf Beschichtung ebener Flächen oder der Herstellung von Nanodrähten, deren Schichtdicke bzw. Durchmesser im höheren zweistelligen Nanometerbereich angesiedelt sind. Infolgedessen sind bekannte Systeme, trotz deren Vielfalt, in keiner Weise zielführend adaptierbar.

Bei näherer Betrachtung zeigt sich DMAB sowohl durch den geeigneten *pH*-Wert-Bereich als auch durch das stark negative Redox-Potenzial als ein ideales Reduktionsmittel zur Präparation der zum Ziel gesetzten metalloxidischen Nanostrukturen. Entgegen anderen Reduktionsmitteln sind auf DMAB basierende Abscheidebäder nahezu unbegrenzt stabil, da die Zerfallsprodukte keinen nennenswerten Einfluss auf deren Abscheidefunktion besitzen und diese zudem erst unter Anwesenheit eines Katalysators entstehen [170, 171].

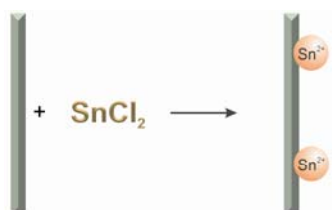
Weiterhin zeigte sich in bereits vorausgegangenen Arbeiten, dass die Verwendung von DMAB ebene, feinkörnige und homogen geschlossene Oberflächen ausbildet [172, 173].

2.7 TEILSCHRITTE DER CHEMISCH-REDUKTIVEN ABSCHIEDUNG

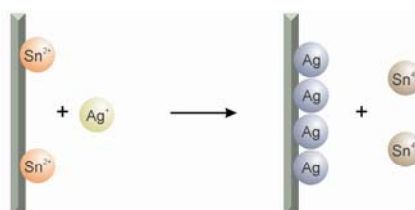
Die im präparativen Teil dieser Arbeit durchgeführte metalloxidische Abscheidung basiert auf vier aufeinanderfolgenden Teilschritten. Zu Beginn wird das Templat mittels Zinnsalzen sensibilisiert und somit der für den Folgeschritt metallisiert.

Nach der Sensibilisierung erfolgt ein auf Silberionen basierender Aktivierungsschritt, wodurch auf Grundlage der elektrochemischen Spannungsreihe unedleres Metall durch edleres Metall ausgetauscht wird. Der dritte Teilschritt wird zur Ausbildung katalytischer Palladiumkeime benötigt und versetzt das

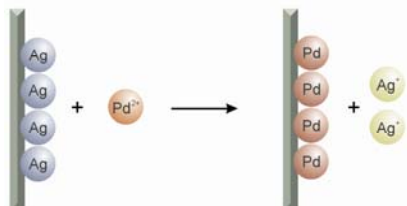
Schritt 1:
Oberflächen-Sensibilisierung



Schritt 2:
Oberflächen-Aktivierung



Schritt 3:
Palladium-Austausch



Schritt 4:
Metalloxid-Abscheidung

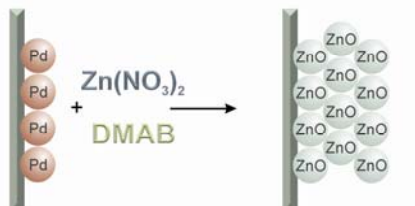
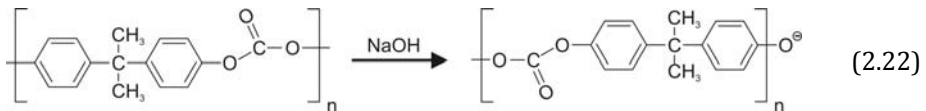


Abbildung 2-15 Illustration der Verfahrensschritte zur Herstellung metalloxidischer Nanoröhren; hier am Beispiel einer Zinkoxid-Abscheidung.

Templat in einen katalytisch aktivierten Zustand, um im letzten Verfahrensschritt die Abscheidung und Ausbildung der metalloxidischen Nanoröhren zu ermöglichen. Diese zuvor kurz benannten und in *Abbildung 2-15* illustrativ dargestellten Teilschritte werden in den nachfolgenden Abschnitten detailliert erläutert.

2.7.1 Sensibilisierung des Templats

Das auf Bisphenol-A basierende Polykarbonat enthält chemische Gruppen, welche intensiv mit stark alkalischen Hydroxiden reagieren [174]. Ausschlaggebend sind hierbei, wie in *Gleichung 2.22* dargestellt, die Reaktionen der Hydroxide mit den Carboxylgruppen, deren Reaktionsprodukte in Form von Phenolat-Endgruppen die Hydrophilität der Polykarbonatoberfläche erhöhen.



Nach einer Vermutung von Gruhn und Benton weisen die Oberflächen innerhalb der Ionenkanäle eine besonders hohe Konzentration an Phenolat-Endgruppen auf [175]. In einer jüngeren Arbeit untersuchten Zaho et al. den Ätzzvorgang unter Anwendung von XPS und bestätigte hiermit die Arbeit von Gruhn und Benton [176].

Sowohl innerhalb der Ionenkanäle als auch in verminderter Form auf unbestrahlten Bereichen werden durch den Ätzzvorgang $-C-O-$ -Bindungen aufgebrochen und $R-O^\theta$ -Bindungen generiert. Die Ausbildung der von Zaho et al. nachgewiesenen Bindungszustände der Polykarbonatoberfläche sind nach einer Arbeit von Alami et al. [96] für die Adsorption von Zinn ausschlaggebend. Dessen Untersuchungen zufolge chemisorbiert Sn^{2+} an den Sauerstoffen der $R-O^\theta$ -Bindungen der geätzten Polymeroberfläche. Sind die freien Sauerstoffe durch Sn^{2+} besetzt, können weitere Sn^{2+} -Ionen an bereits vorhandenem Zinn physisorbieren.

Demzufolge wird das Substrat im präparativen Teil dieser Arbeit mittels einer Sn^{2+} -Salzlösung sensibilisiert, wobei es in dem entwickelten Prozess nur einen

Bruchteil der aus der Literatur bekannten Verweildauer im Abscheidebad verbleibt. Davon ausgehend, dass mit dem einmaligen Eintauchen des Templats nicht alle zur Verfügung stehenden Sauerstoffe besetzt werden, wird dieser Schritt wiederholt angewandt.

2.7.2 Aktivierung des Templats

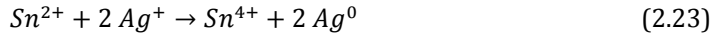
Wie bereits in den vorigen Abschnitten erläutert, folgt – entgegen der aus der Literatur bekannten Vorgehensweise – nach der Zinn-Sensibilisierung keine Palladiumaktivierung sondern eine auf Silber basierende Zwischenstufe, um die Ausbildung möglichst kleiner Keimgeometrien sicherzustellen. Daher wird im darauf folgenden Schritt das Substrat für vergleichbar kurze Zeit in eine Ag^+ -Salzlösung eingebracht.

Gemäß der elektrochemischen Spannungsreihe besitzen edlere Metalle ein höheres E^0 -Potenzial als unedlere Metalle. Kommt es nun zu einem Kontakt zweier Metalle, wird das edlere Metall mit dem höheren E^0 -Potenzial reduziert, während das unedlere Metall mit dem niederen E^0 -Potenzial oxidiert wird und in Lösung geht. In *Tabelle 2-2* sind sämtliche an der Templataktivierung beteiligten Metalle mit den zugehörigen Standardpotenzialen, als Auszug aus der elektrochemischen Spannungsreihe der Metalle, aufgelistet.

Tabelle 2-2 E^0 -Potenziale der zur Aktivierung verwendeten Metalle; Auszug aus [177].

Red.	\rightleftharpoons	Ox.	+	e^-	E^0 [V]
Sn^{2+}	\rightleftharpoons	Sn^{4+}	+	$2e^-$	+0,154
Ag^0	\rightleftharpoons	Ag^+	+	e^-	+0,7991
Pd^0	\rightleftharpoons	Pd^{2+}	+	e^-	+0,987

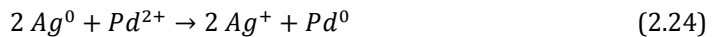
Für die Aktivierung bedeutet dies, dass nach Anwendung des Aktivierungsschritts auf der Templatoberfläche befindliche Sn^{2+} -Keime gegen Ag^0 -Keime ausgetauscht werden. Detailliert betrachtet wird nach *Gleichung 2.23* das in Lösung befindliche Ag^+ zu Ag^0 reduziert, währenddessen Sn^{2+} zu Sn^{4+} oxidiert wird und in Lösung geht.



Wird das Templat nun erneut in die Sn^{2+} -Salzlösung verbracht, existieren idealerweise keine Sn-Keime, welche durch Sn-Adsorption anwachsen könnten. Da aufgrund des höheren E^0 -Potenzials Ag-Keime edler sind als die in der Lösung befindlichen Sn^{2+} -Ionen, wird bei erneutem Eintauchen in die Sn^{2+} -Salzlösung eine Sn^{2+} -Abscheidung auf den Ag-Keimen thermodynamisch unterbunden. Stattdessen können auf den Arealen zwischen den Ag-Keimen neue Sn^{2+} -Keime gebildet werden. Durch mehrfache Wiederholung der beiden Schritte kann somit die Keimdichte erhöht werden, ohne die gewünschte Wandstärke durch zu große Aktivierungskeime zu gefährden.

2.7.3 Palladium-Austausch

Um eine hohe katalytische Aktivität zu erreichen, werden die zuvor genannten Schritte mit den auf dem Substrat befindlichen Ag-Keimen unter Verwendung der Ag^+ -Salzlösung und einer Pd^{2+} -Salzlösung in gleicher Weise wiederholt. Hierbei wird analog zum vorherigen Schritt das in Lösung befindliche Pd^{2+} zu Pd^0 reduziert, während gemäß *Gleichung 2.24* Ag^0 zu Ag^+ oxidiert wird und in Lösung geht.

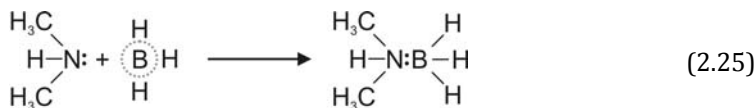


Nach erfolgtem Austausch der Ag-Keime durch Pd^0 , ist die Substratoberfläche dementsprechend katalytisch aktiv, um die Abscheidereaktion zum Aufbau der Röhrenwandung mit idealer Geschwindigkeit beginnen zu lassen.

2.7.4 Oxidabscheidung mit DMAB

Aminoborane basieren auf kovalenten Bindungen, während Borhydride, wie z. B. NaBH_4 , teilweise ionischer Natur sind [178]. Die im Dimethylaminoboran enthaltenen monomeren BH_3 Moleküle weisen nur Elektronensextette auf, wodurch das BH_3 bestrebt ist, ein vollständiges Elektronenoktett zu bilden [179]. Als sog. Lewis-Säure (Elektronenakzeptor) wird BH_3 daher mit Lewis-Basen (Elektronendonatoren) eine Verbindung eingehen, um das Elektronenoktett zu vervollständigen. Im Falle des DMAB agiert Dimethylamin gemäß *Glei-*

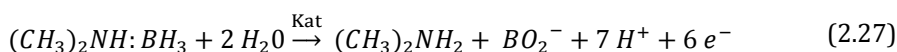
chung 2.25 als Lewis-Base, woraus unter Anwesenheit des BH_3 ein Komplex ausgebildet wird.



Da das Aminoboran als Lewis-Säure-Base-Addukt definiert werden kann, bilden sich nach Gleichung 2.26 am Stickstoff eine positive und am Bor eine negative Formalladung aus [168].

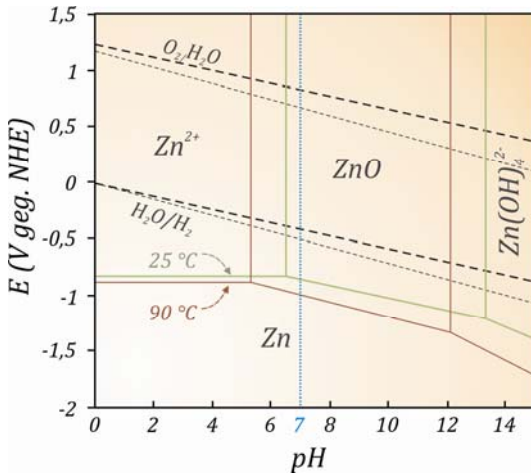


Paunovic [180] untersuchte die mechanistischen Zwischenreaktionen des DMAB mittels potentiostatischer Messungen bei dessen Verwendung als Reduktionsmittel am Beispiel einer stromlosen Nickelabscheidung aus einer wässrigen und neutralen Lösung heraus. Zusammen mit der Grundlage des von Malloy [168] beschriebenen Oxidationsmechanismus des DMAB in alkalischen Lösungen kann hieraus die Oxidation von DMAB in neutralen Lösungen wie folgt abgeleitet werden:



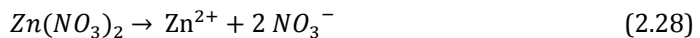
Gal-Or et al. beschrieben in ihrer Arbeit über ZrO_2 [181] einen elektrolytischen Abscheidungsmechanismus, welcher unter Berücksichtigung jeweiliger elektrochemischer Potenzialdifferenzen einzelner Teilschritte auf die in dieser Arbeit hergestellten Metalloxid-Nanoröhren übertragen werden kann. Die dem Mechanismus zugrunde liegenden Teilreaktionen der Metalloxidabscheidung werden nachfolgend am Beispiel der Präparation von Zinkoxid Nanoröhren dargestellt.

Die Stabilität von Zinkoxid in wässrigen Lösungen ist abhängig von der H_3O^+ -Ionenkonzentration der Lösung entsprechend dem Pourbaix-Diagramm

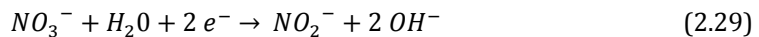
**Abbildung 2-16**

Pourbaix-Diagramm für das System Zink/Wasser, wobei die grünlichen Linien eine Temperatur von 25 °C und die rötlichen Linien eine Temperatur von 90 °C symbolisieren. Mit steigender Temperatur verschieben sich die Grenzlinien hin zu niedrigeren pH-Werten. Diagramm inhaltlich nach [182].

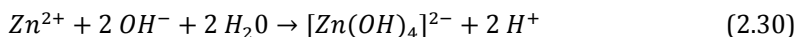
für das System Zink/Wasser, dargestellt in *Abbildung 2-16*. Aus dem Diagramm geht hervor, dass Zinkoxid ab Raumtemperatur im pH-Wert-Bereich $6,5 < \text{pH} < 12$ thermodynamisch stabil ist. Zinkoxid ist in sauren oder stark alkalischen Medien unbeständig. Nach Berücksichtigung des Pourbaix-Diagramms sowie des für DMAB relevanten pH-Bereichs, wurde entschieden, die Abscheidung unter neutralen Bedingungen bei einem pH-Wert von $\text{pH} = 7$ durchzuführen. In dem neutral wässrigen Abscheidebad liegen DMAB und $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ gemäß *Gleichung 2.27* und *2.28* in gelöster und dissoziierter Form vor.



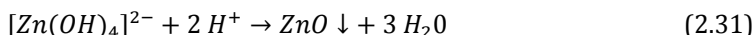
Die durch Hydrolyse des DMAB in *Gleichung 2.27* freigesetzten Elektronen reduzieren das solvatisierte NO_3^- -Ion zu NO_2^- unter Steigerung der OH^- -Ionenkonzentration in der Lösung.



Die Reduktion des NO_3^- -Ions spielt eine entscheidende Rolle im stromlosen Abscheidungsprozess von Zinkoxid, da hierdurch die Hydroxylionenkonzentration der Lösung dirigiert wird. Generierte OH^- -Ionen bilden unmittelbar darauf unter Kombination mit solvatisierten Zn^{2+} -Ionen, gemäß *Gleichung 2.30*, eine Zwischenstufe in Gestalt von $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ aus.



Durch die thermodynamisch begünstigte Dehydratationsreaktion des $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ mit den in der Lösung vorliegenden Protonen aus *Gleichung 2.30* kommt es zur Ausbildung von Zinkoxid.



Aus den vorgenannten Teilreaktionen und dem Pourbaix-Diagramm für das Zink/Wasser-System kann nachfolgende Annahme über den Ablauf der chemisch-reduktiven Präparation metalloxidischer Nanoröhren entwickelt werden:

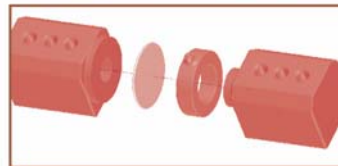
Da die Aufspaltung des Aminoborans nur an einer katalytisch aktiven Stelle des Templats erfolgt, entsteht der Überschuss an Hydroxylionen ebenfalls nur in unmittelbarer Nähe des katalytisch aktiven Bereichs und dementsprechend an der Templatoberfläche. Die erzeugten Hydroxylionen haben eine, ebenfalls nur lokale, Verschiebung des *pH*-Werts zu höheren Werten hin zur Folge. Entsprechend des Pourbaix-Diagramms aus *Abbildung 2-16* entsteht die lokale $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ -Zwischenstufe, wie in *Gleichung 2.30* gezeigt. Mit Prädominanz der Neutralität des Abscheidebads kann diese lokale *pH*-Wert-Erhöhung nicht aufrechterhalten werden, in deren Folge die Abscheidung des Zinkoxids auf der Templatoberfläche vonstattengeht.

Die Beobachtung, dass das Abscheidebad über längere Zeit stabil und verwendbar blieb, sowie keine Abscheidung innerhalb des Bads oder an den Gefäßwänden erfolgte, bestätigt die zuvor beschriebene mechanistische Überlegung. Sollte es eine entsprechende Anwendung erfordern, ist es durch diese lokal bedingte Reaktion möglich, die Abscheidung der Metalloxide an selektierten Flächen des Templats gezielt durchzuführen.

Die zuvor genannten separaten Teilreaktionen können in vergleichbarer Weise für weitere in dieser Arbeit abgeschiedenen Metalloxide (TiO_2 , Indium-Zinn-Oxid, Sm_2O_3 , CeO_2) formuliert werden. Die jeweils vorgeschlagenen Reaktionsabläufe sind im *Anhang 8.1* dieser Arbeit detailliert dargestellt.

EXPERIMENTELLES

- 3.1 PROBENVORBEREITUNG
- 3.2 TEMPLATBESCHICHTUNG
- 3.3 FREISTELLEN DER NANORÖHREN – TEMPLATENTFERNUNG
- 3.4 BRUCHDEFEKTE INFOLGE DER STRUKTUREXTRAKTION AUS POLYMER-TEMPLATEN



3.1 PROBENVORBEREITUNG

3.1.1 Templatherstellung

Als Basismaterial zur Templatsynthese der Nanoröhren wurden Polykarbonatfolien mit der Bezeichnung Makrofol®, hergestellt von Bayer Material Science mit einer Dicke von 10-30 µm verwendet. Das Makrofol® stand als Rollenmaterial zur Verfügung, aus welchem Polymer-Ronden mit einem Durchmesser von 30 und 50 mm gestanzt wurden. In die derartig erhaltenen Templatrohlinge wurden in einem separaten Prozess Ionenspuren eingebracht.

3.1.2 Ionenbestrahlung

Die Ionenspuren wurden unter Verwendung des Linearbeschleunigers (UNILAC) des GSI Helmholtzzentrums für Schwerionenforschung in Darmstadt in die Polykarbonat-Folien eingebracht. Zur Bestrahlung standen über den Verlauf dieser Arbeit unterschiedliche Ionen, wie ^{197}Au , ^{206}Pb und ^{238}U zur Verfügung, welche auf der 120 m langen Linearstrecke des Beschleunigers auf eine Energie von 11,4 MeV je Nukleon beschleunigt wurden. Unter Berücksichtigung der berechneten Eindringtiefe der beschleunigten Ionen von 120-150 µm [183] wurden bei einer Folienstärke von 30 µm drei und bei 10 µm Folienstärke 10 Templatfolien durch eine serielle Anordnung im Strahlbereich gleichzeitig bestrahlt. Die Template wurden vollflächig mit einer Ionenfluenz von 10^7 cm^{-2} bis 10^9 cm^{-2} (vgl. *Abschnitt 2.2.3*) bestrahlt. Aufgrund der für die Ionen undurchdringbaren Randeinfassung der Templathalter resultierte ein bestrahlter Nettodurchmesser der Template von 25 bzw. 45 mm.

3.1.3 Ätzen der Porenkanäle

Wie zuvor in *Abschnitt 2.2* erläutert, werden die Außendurchmesser der Nanoröhren durch die Durchmesser der Porenkanäle festgelegt. Bereits im Jahre 1975 wurde die Aufweitung von Ionenspuren in Polykarbonat von Enge et al. [184] ausgiebig untersucht und dieser Ätzprozess seitdem mehrfach in der Literatur in analoger Weise beschrieben [51, 185-187]. Unter Anwendung dieses Ätzprozesses wurden die Template der vorliegenden Arbeit in ähnlicher Weise aufbereitet. Vor Beginn des Ätzvorgangs wurden die Template, nach erfolgtem

Ionenbeschuss, zwei Stunden mit UV-Licht bestrahlt. Nach einer Arbeit von Zhu et al. erhöht die Bestrahlung der Template mit UV-Licht die Ätzeempfindlichkeit innerhalb der Poren, wodurch eine zylindrische Porengeometrie ermöglicht wird [188]. Nach erfolgter Vorbehandlung wurden die Template mittels einer NaOH-Lösung ($c = 6 \text{ mol/L}$) bei 50°C von beiden Seiten geätzt. Die Porenätzrate wurde anhand einer vorausgehenden Untersuchung mit $24,2 \text{ nm/min}$ ermittelt. Weiterführende Details zu diesem Resultat werden in *Abschnitt 4.1* erläutert. Die Dauer des Ätzvorgangs betrug, entsprechend des gewünschten Röhrendurchmessers, zwei bis fünf Minuten. Mit Beendigung des Ätzvorgangs wurde das Templat mit Milli-Q-Wasser von der Ätzlösung befreit und anschließend bei Raumtemperatur an Luft getrocknet.

3.1.4 Verwendung kommerzieller Membranfilter als Templat

Die Verwendung eigens hergestellter Template wurde für die beabsichtigte kommerzielle Verwendung der aus der vorliegenden Arbeit entstandenen Patente als nachteilig beurteilt. Daher wurden im Verlauf der Arbeit die aus Makrofol® hergestellten Template gegen kommerziell erhältliche Polymermembranen ersetzt. Diese von Whatman/GE™ und SPI-Pore™ erhältlichen Polymermembranfilter sind mit Porendurchmessern ab 10 nm erhältlich und konnten, analog der Eigentemplate, bei Bedarf zusätzlich auf den gewünschten Porendurchmesser geätzt werden.

Kommerziell erhältliche Polymermembranen werden als Standardprodukte meist mit Polyvinylpyrrolidon (PVP) oberflächenbehandelt geliefert. Durch PVP wird beabsichtigt, die Oberfläche der Membran für die unterschiedlichsten Anwendungen zu hydrophilisieren. Für eine chemisch-reduktive Abscheidung wird die Polymer-Templat-Oberfläche als Folge des Ätzvorgangs mit Natronlauge bereits in ausreichendem Maße polar (siehe *Abschnitt 2.7.1*).

Das PVP-Molekül ist aufgrund seiner Molekülstruktur polarer als das geätzte Polykarbonat. Zum besseren Verständnis der vorherrschenden Hydrophilität wird in *Abbildung 3-1* das geätzte Polymer neben dem PVP-Molekül dargestellt. Demnach hat die Oberflächenbeschichtung mit PVP in Bezugnahme auf eine erhöhte Hydrophilität sicherlich Berechtigung. Im Rahmen einer chemisch-reduktiven Abscheidung ist die Präsenz von PVP jedoch als sekundär zu betrachten.

Die stromlose Abscheidung basiert auf einer Sensibilisierung mit Sn^{2+} -Ionen, welche sich an vorhandene freie Sauerstoffe anlagern (vgl. Abschnitt 2.7.1). Demnach bietet an der Polymeroberfläche befindliches PVP keine erhöhte Attraktivität zur Zinnanlagerung.

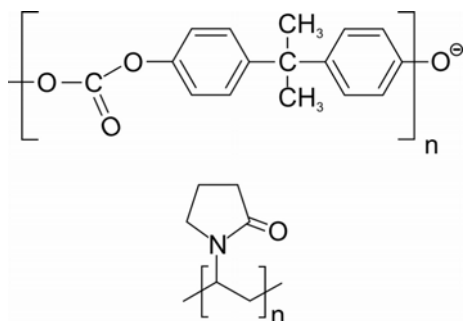


Abbildung 3-1 Strukturformel eines mit NaOH geätzten Polykarbonatmoleküls (oben); PVP zur Oberflächenhydrophilisierung (unten).

Die in dieser Arbeit verwendeten kommerziell erhältlichen Polymer-Template finden weitestgehend Verwendung als Membranfilter. So werden diese für biomedizinische Anwendungen, wie z. B. Dialysen oder Filtrationen verwendet [189-191]. Hierbei spielt die Hydrophilie eine entscheidende Rolle, da diese die laminare Strömung von wässrigen (polaren) Lösungen und somit den direkten Durchfluss durch die Membran beeinflusst.

Durch eine PVP-Beschichtung kann der Wasserkontaktwinkel von 47° auf 20° reduziert werden, wodurch sich die Permeabilität um etwa das Dreifache erhöht [192]. Bei genauer Betrachtung kann eine erhöhte Permeabilität zum Erhalt einer verwendbaren Sensibilisierung der Templatoberfläche letztendlich unbeachtet bleiben. Die qualitative Verwendbarkeit der Membranfilter gegenüber den eigens hergestellten Templaten wurde im Verlauf der Arbeit durch Paralleldepositionen mehrfach überprüft. Sämtliche in dieser Arbeit entwickelten Abscheidungsverfahren konnten ohne Nachteile mit der Verwendung der kommerziellen Polymermembranfilter als Template angewandt werden.

3.2 TEMPLATBESCHICHTUNG

3.2.1 Sensibilisierung und Silberaktivierung

Vor der chemisch-reduktiven Abscheidung wurde die Templatoberfläche mit Sensibilisierungs- und Aktivierungslösungen behandelt. Auf diesem Wege wurde die Templatoberfläche katalytisch aktiv, wodurch die Oberflächendeposition

ermöglicht wurde. Die besten Resultate erzielte die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte und nachfolgend erläuterte Vorgehensweise:

Zur Durchführung der Abscheidung wurden drei Abscheidebäder gemäß nachfolgender *Tabelle 3-1* hergestellt.

Tabelle 3-1 Darstellung der Bäderkomponenten zur katalytischen Voraktivierung porengeätzter Polymer-Template.

BÄDERTYP	SUBSTANZ	STOFFMENGEN-KONZENTRATION
Sensibilisierungsbad $pH = 3$	SnCl_2	0,025 mol/L
	HCl	0,5 mol/L
Ag-Aktivierungsbad $pH = 7$	AgNO_3	0,15 mmol/L
	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	0,01 mol/L
Pd-Aktivierungsbad $pH = 2$	PdCl_2	3 mmol/L
	Ag_2SO_4	0,1 mmol/L
	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$	0,1 mmol/L
	HCl	0,1 mol/l
	HBF_4	0,1 mmol/L

Zur Herstellung der oberflächenaktivierten Template wurden die frisch hergestellten Lösungen in selektiver Reihenfolge gemäß dem in *Abbildung 3-2* dargestellten Prozessdiagramm verwendet. Das zur Abscheidung vorbereitete Templat wurde im Sensibilisierungsbad behandelt und nach Abspülen mit Milli-Q-Wasser in das Ag-Aktivierungsbad gegeben. Nach Ablauf der erforderlichen Benetzungsdauer wurde das Templat ebenfalls mit Milli-Q-Wasser gereinigt.

Die Tauchvorgänge in die Sn- und Ag-Bäder wurden dreimal wiederholt. Danach erfolgte ein ebenfalls dreimaliger Badwechsel zwischen dem Ag-Aktivierungsbad und dem Pd-Aktivierungsbad mit Zwischenreinigung unter Verwendung von Milli-Q-Wasser. Eine sorgfältige Zwischenreinigung des Templats ist für den erfolgreichen Verlauf des gesamten Prozesses entscheidend.

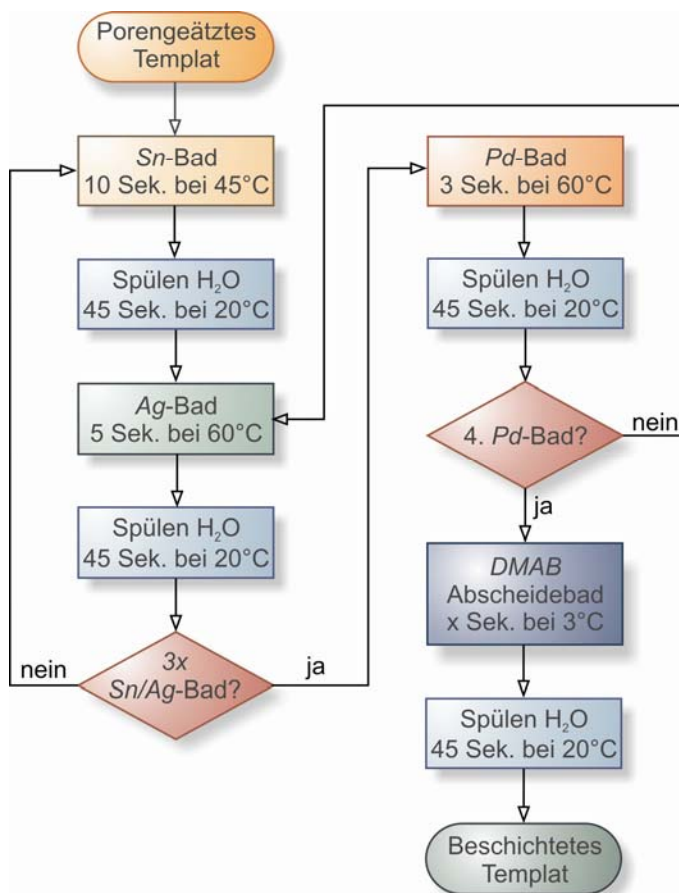


Abbildung 3-2 Prozessdiagramm des vollständigen chemisch-reduktiven Abscheidungsprozesses von metalloxidischen Nanoröhren, inklusive der Voraktivierung ausgehend von einem zuvor geätzten Polymer-Templat.

Eine Verschleppung einer Metallspezies in ein anderes Abscheidebad hat den Zusammenbruch der Badstabilität zur Folge, wodurch diese unbrauchbar werden. Nach Vollendung sämtlicher vorgenannter Schritte stand das Templat zur chemisch-reduktiven Abscheidung der metalloxidischen Röhren bereit.

3.2.2 Chemisch-reduktive Abscheidung am Beispiel von Zinkoxid

Entsprechend dem Prozessdiagramm in *Abbildung 3-2* folgte mit den letzten Prozessschritten die chemisch-reduktive Abscheidung von Zinkoxid in einem wässrigen Abscheidebad. Das Abscheidebad setzte sich aus $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ mit

$c = 0,1-0,4$ mol/L und Dimethylaminoboran mit $c = 0,05$ mol/L zusammen, besaß einen pH -Wert von $pH = 7$ und wurde bei einer Temperatur von $T = 3$ °C verwendet.

Die Dauer der Abscheidung variierte entsprechend der gewünschten Wandstärke der zu synthetisierenden Nanoröhren. Zur vereinfachten Handhabung der Abscheidung wurde der Prozess auf eine ganzzahlige Abscheiderate hin optimiert, so dass eine Abscheiderate von 1 nm/min erzielt wurde.

3.2.3 Abscheidung unterschiedlicher Metalloxide

Die erzielten Resultate der von Zinkoxid ausgehenden Entwicklung des vorgenannten Abscheidungsprozesses zur Synthese dünnwandiger Nanoröhren konnten ohne Einschränkung auf weitere metalloxidische Verbindungen übertragen werden.

Tabelle 3-2 Übersicht der Substanzen und Stoffmengenanteile der jeweiligen Abscheidbäder.

ABGESCHIEDENES METALLOXID	ZUSAMMENSETZUNG ABSCHIEDBAD
Ceroxid (CeO_2)	$Ce(NO_3)_3$ $c = 0,1-0,4$ mol/L Dimethylaminoboran $c = 0,05$ mol/L pH 7
Indium-Zinnoxid (ITO)	$In(SO_4)_3$ $c = 0,09-0,27$ mol/L $SnSO_4$ $c = 0,01-0,03$ mol/L Dimethylaminoboran $c = 0,05$ mol/L pH 7
Samariumoxid (Sm_2O_3)	$Sm(NO_3)_2$ $c = 0,1-0,4$ mol/L Dimethylaminoboran $c = 0,05$ mol/L pH 7
Titandioxid (TiO_2)	$Ti(SO_4)_2$ $c = 0,1-0,4$ mol/L Dimethylaminoboran $c = 0,05$ mol/L pH 7
Zinkoxid (ZnO)	$Zn(NO_3)_2$ $c = 0,1-0,4$ mol/L Dimethylaminoboran $c = 0,05$ mol/L pH 7

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurden daher unter Anwendung übereinstimmender Prozessparameter neben Zinkoxid weitere Metalloxid-Nanoröhren aus Titandioxid (TiO_2), Samariumoxid (Sm_2O_3), Ceroxid (CeO_2) und Indium-Zinnoxid (ITO) in gleicher Qualität synthetisiert.

Weiterhin konnte die Anwendung des Prozesses zur Abscheidung von Mischoxiden am Beispiel von ITO belegt werden. Die Substanzkonzentrationen sämtlicher in dieser Arbeit verwendeten Abscheidebäder sind in *Tabelle 3-2* dargestellt.

3.2.4 Oberflächenstrukturierte Nanoröhren am Beispiel ZnO:Al

Ein mit Zinkoxid beschichtetes Templat wurde entsprechend dem in *Abschnitt 3.3.1* beschriebenen Präparationsverfahren zur Freilegung von Nanoröhren behandelt und die ZnO -Nanoröhren aus dem Polymer befreit. Die in einem Zentrifugenröhrchen als Bulkmaterial vorliegenden ZnO -Nanoröhren wurden mit einer wässrigen Lösung aus Aluminiumsulfat $c = 0,04 \text{ mol/L}$, DMAB $c = 0,1 \text{ mol/L}$ und Dimethylformamid $w = 30 \%$ versetzt.

Das der Abscheidelösung zugesetzte Dimethylformamid hatte zur Aufgabe aus der Vorstufe rückständiges Polykarbonat in Lösung zu halten, um eine für die Abscheidung zugängliche Oberfläche zu ermöglichen. Die Suspension wurde umgehend bei einer Temperatur von 60°C mit 5.000 U/min für 5 Minuten zentrifugiert. Während der Zentrifugierung fand die Abscheidung statt. Eine längere Zentrifugierungsdauer würde zu einer Schichtausbildung führen. Durch die kurze und nur mit 5.000 U/min durchgeführte Zentrifugierung konnte keine vollständige Separation der Suspension erzielt werden.

Im Konsens einer gewünschten partikulären Deposition musste der Verlust von Nanostrukturen durch die nicht vollständige Trennung der Strukturen von der Suspension akzeptiert werden. Die Röhren wurden der Abscheidelösung entnommen und in ein mit Aceton/Iso-Propanol ($w = 50\%/50\%$) gefülltes Zentrifugenröhrchen überführt und bei 5.000 U/min für 10 Minuten zentrifugiert. Das über dem Sediment stehende Lösungsmittelgemisch wurde entfernt, durch frisches Lösungsmittel ersetzt und für 30 Minuten zentrifugiert. Der Reinigungsvorgang wurde dreimalig wiederholt, so dass am Ende mit Aluminiumoxidkeimen bedeckte ZnO -Nanoröhren zur Verfügung standen.

3.2.5 Komposit-Strukturen auf Basis ZnO/Pt und ZnO/Au

Als Basis für ZnO/Pt und ZnO/Au Kern-Schale-Nanostrukturen wurden mit Zinkoxid beschichtete Template verwendet, welche zuvor gemäß *Abschnitt 3.2* hergestellt wurden. Auf das ZnO-Templat wurde im Anschluss mit einer Sputteranlage (Edwards S150B Sputter-Coater) einseitig eine leitfähige, später als Kathode fungierende, Goldschicht mit einer Schichtdicke von 10-20 nm aufgebracht.

Die Nanoröhren wurden mittels elektrochemischer Abscheidung mit Platin bzw. Gold gefüllt. Der Aufbau der elektrochemischen Zelle ist in *Abbildung 3-3* illustrativ dargestellt. Das einseitig goldbeschichtete Zinkoxid-Templat ③ wurde zwischen zwei aus PTFE gefertigten Halbzellen ① und ② verspannt, welche eine zentrierte Bohrung mit $d = 8$ mm besaßen. Die goldbeschichtete Seite des Templats ③ wurde beim Verspannen der Halbzellen mit einem Kupferring ④ kontaktiert.

Zur Abscheidung wurde eine Zweielektrodenanordnung verwendet, deren Ströme mit einem Picoamperemeter (6485 Picoammeter, Keithley) kontrolliert wurden. Vor Beginn der Platin-/Goldabscheidung wurde die aufgebrachte Goldschicht mit einer Kupferschicht von $h = 5-10$ μm galvanisch verstärkt, um eine ausreichende mechanische Stabilität der Strukturen zu erhalten. Hierzu blieb das Templat an seiner Position, während ein Kupferdraht in die Halbzelle ② als Anode eingebracht wurde. Halbzelle ② wurde mit Elektrolytlösung und Halbzelle ①, zwecks hydrostatischen Druckausgleichs, mit Milli-Q-Wasser gefüllt. Zur Abscheidung der Kupferrückschicht wurde ein wässriges Abscheidebad

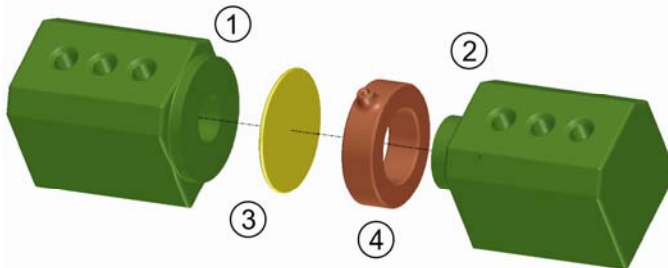


Abbildung 3-3 Explosionsdarstellung der elektrochemischen Zelle zur Abscheidung metallischer Füllungen in metalloxidischen Nanoröhren.

auf Basis von Kupfersulfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) $c = 0,9 \text{ mol/L}$ und Schwefelsäure $c = 0,1 \text{ mol/L}$ verwendet. Die galvanische Deposition der Kupferrückschicht erfolgte bei Raumtemperatur und einer Stromdichte von $J = 20 \text{ mA/cm}^2$.

Während der Platin-/Goldabscheidung innerhalb der ZnO-Röhren wurde die gesamte Zellenanordnung auf $50 \text{ }^\circ\text{C}$ temperiert. Entsprechend des Zellaufbaus fungierte der auf Halbzelle ② lagernde Kupferring ④, bei der Platin-/Goldabscheidung als Kathode und ein in die Halbzelle ① eingesteckter Platindraht als Anode.

Das Platin-Depositionsbad bestand aus einer kommerziellen Abscheidelösung (Pt-OH, Metakem) mit einer Platinkonzentration von $\beta = 10 \text{ g/L}$ eingestellt auf $\text{pH} = 11$. Das Gold-Depositionsbad basierte ebenfalls auf einem kommerziellen Abscheidebad (Gold-SF, Metakem) mit einer Goldkonzentration von $\beta = 15 \text{ g/L}$. Beide Abscheidungen erfolgten bei konstant anliegender Spannung von $U = -1000 \text{ mV}$.

Nach erfolgter Abscheidung wurden die ZnO/Pt- bzw. ZnO/Au-Komposit-Strukturen entsprechend dem im *Abschnitt 3.3.2* beschriebenen Verfahren aus dem Templat freigestellt und standen zur weiteren Verwendung zur Verfügung. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wurde ein spezielles Präparationsverfahren zum Erhalt frei stehender, aus dem Templat vollständig befreiter, Nanokomposite entwickelt, auf welches in *Kapitel 5* gesondert eingegangen wird.

3.3 FREISTELLEN DER NANORÖHREN – TEMPLATENTFERNUNG

Das Freistellen der Nanoröhren aus dem Polymer-Templat erfolgte nach unterschiedlichen Verfahrensweisen, abhängig davon, welche Art von Nanostrukturen im Templat enthalten waren und für welche Anwendung diese hergestellt wurden.

3.3.1 Extraktion der Nanostrukturen als Bulkmaterial

Zur Verwendung der Nanoröhren als Einzelröhre oder Bulkmaterial wurden vor dem Auflösen des Templats dessen beschichtete Ober- und Unterseiten abgelöst, indem ein Klebstoffstreifen an der jeweiligen Seite des Templats aufge-

bracht wurden. Die Klebstreifen wurden im Anschluss daran simultan in entgegengesetzter Richtung orthogonal vom Templat abgezogen. Somit wurden die auf das Templat einwirkende Zugkräfte minimiert und eine unerwünschte Deformation der Templatfolie verhindert.

Nachdem sich nur noch Röhren innerhalb des Templats befanden und keine Deckschicht mehr vorhanden war, konnte das Templat mit 1,2-Dichlorethan aufgelöst werden. Das Templat wurde hierzu in ein Zentrifugiergefäß verbracht, welches mit 1,2-Dichlorethan aufgefüllt wurde. Zur Unterstützung des Auflösungsvorgangs wurde das Gefäß nebst Inhalt für 10 Minuten im Ultraschallbad beschallt und anschließend bei 5000 U/min für 30 Minuten zentrifugiert. Durch die Zentrifugation sammelten sich die Nanoröhren als Sediment in dem unteren, spitz zulaufenden Ende des Zentrifugiergefäßes. Das über den Sedimenten befindliche Lösungsmittel wurde mit einer Pipette möglichst vollständig entfernt und die verbliebenen Sedimente mit frischem Lösungsmittel versetzt. Die Suspension wurde im Ultraschallbad erneut für 10 Minuten beschallt, danach erneut zentrifugiert und separiert. Um einen vollständigen Separationsprozess und polymerfreie Nanoröhren zu erhalten, wurde dieser Vorgang 10-15 mal wiederholt.

3.3.2 Frei stehende Nanostrukturen mit Substratschicht

Die in dieser Arbeit hergestellten frei stehenden Nanostrukturen basieren auf Kern-Schale-Systemen, deren Herstellung (siehe *Abschnitt 3.2.5*) eine metallische Deckschicht auf einer beliebigen Templatseite erfordert. Die aufgebrachte Deckschicht zeigt ein formstabiles Verhalten, so dass die gegenüberliegende Metalloxidbeschichtung mit nur einem Klebstoffstreifen entfernt werden kann.

Ein auf der zu entfernenden Templatseite aufgebrachter Klebstoffstreifen wurde planparallel von dieser abgezogen. Somit wurde sichergestellt, dass der Klebstoffstreifen an der sich ablösenden Stelle einen 180° Radius aufweist, wodurch die auf das Templat einwirkenden Deformationskräfte minimiert wurden. Anschließend wurde das Templat mit der metallischen Deckschicht nach unten in der in *Abbildung 3-4* dargestellten Konstruktion fixiert und mit dieser als Einheit in 1,2-Dichlorethan getaucht, so dass das Lösungsmittel den Klemmring etwa 2-3 cm überdeckte. Nach 4-6 Stunden wurde das 1,2-Dichlorethan bis zum Gefäßboden abgesaugt und durch frisches Lösungsmittel ersetzt.

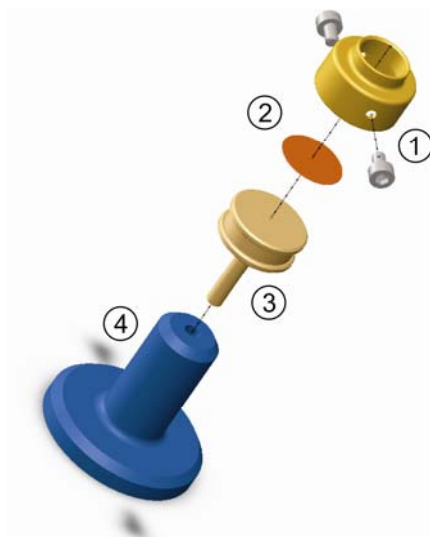


Abbildung 3-4

Explosionsdarstellung einer Konstruktion zur schonenden Freilegung von Nanostrukturen; im Detail: ① Haltering mit Gewinde zur Befestigung des Templats ② auf dem Probenhalter ③, welcher in das Fußteil ④ der Konstruktion eingesteckt werden kann.

Zur Vermeidung unerwünschter Schädigung der Nanostrukturen sorgte die Konstruktion des Klemmrings dafür, dass in der Zeit des Lösungsmittelaustausches die Proben stets mit einer ausreichenden Menge an Lösungsmittel bedeckt wurden. Nach etwa 10-maligem Lösungsmittelaustausch konnten die vollständig von dem Polymer freigestellten Nanostrukturen dem Lösungsmittel zur weiteren Verwendung entnommen werden.

3.4 BRUCHDEFEKTE INFOLGE DER STRUKTUREXTRAKTION AUS POLYMER-TEMPLATEN

Bei vorausgehenden HREM-Untersuchungen während der Verfahrensoptimierung zeigten sich nach dem Herauslösen der Nanoröhren unter Verwendung von 1,2-Dichlormethan aus dem Templat stets fragmentale Röhren sich ähnelnder Länge von wenigen Mikrometern. Zur Untersuchung dieser Bruchdefekte wurden mehrere mit Nanostrukturen gefüllte Template getrennt voneinander in einem lösungsmittelbeständigen Epoxidharz eingebettet.

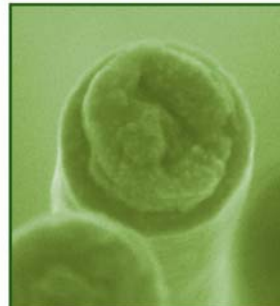
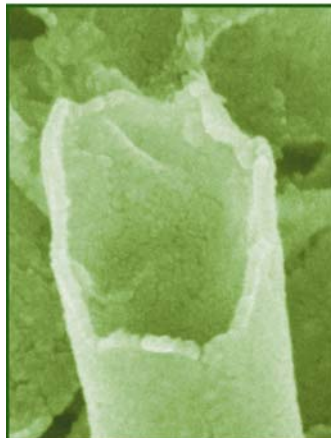
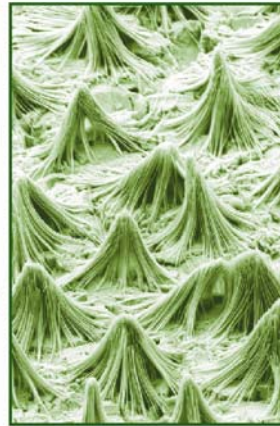
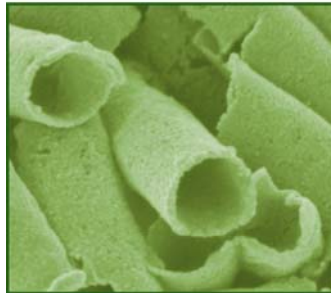
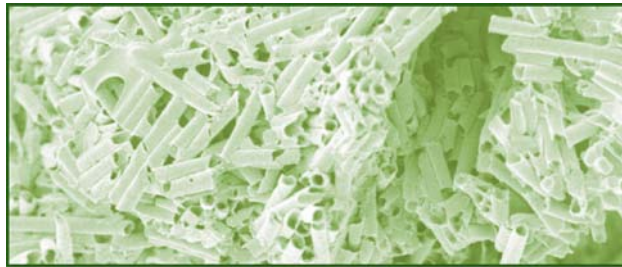
Nach 24 h Aushärtezeit des Harzes wurde dieses einschließlich der darin enthaltenen Template, gemäß den Herstellervorgaben der Epoxidmasse, bei 60 °C

für 30 Minuten vollständig ausgehärtet. Die Proben wurden nach Abkühlung auf Raumtemperatur orthogonal zur Flächenebene des Templats geschnitten, plan geschliffen und poliert. Nachfolgend wurde das eingebettete Templat unter Verwendung von 1,2-Dichlormethan bei Raumtemperatur aufgelöst.

Der Auflöseprozess wurde nach fünf Minuten abrupt unterbrochen, das Templat unverzüglich vom Lösemittel befreit und bei Raumtemperatur mittels langsamer Stickstoffüberströmung getrocknet. Die auf diesem Wege präparierten Proben wurden mithilfe eines Elektronenmikroskops auf deren Beschaffenheit hin analysiert. Die hieraus erhaltenen Resultate werden in *Abschnitt 4.6* ausführlich diskutiert.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

- 4.1 BESTIMMUNG DER POLYMER-ÄTZRATE
- 4.2 OPTIMIERUNG VON KEIMGRÖÖE UND KEIMDICHT
- 4.3 ENTWICKLUNG DER ABSCHIEDEPARAMETER
- 4.4 CHARAKTERISIERUNG HERGESTELLTER NANORÖHREN
- 4.5 OBERFLÄCHENSTRUKTURIERTE NANORÖHREN
- 4.6 BRUCHDEFEKTE BEI NANOSTRUKTUREN
- 4.7 METALL/METALLOXID KERN-SCHALE NANOKOMPOSITE



4.1 BESTIMMUNG DER POLYMER-ÄTZRATE

Obgleich sämtliche vorhergehende Arbeiten, welche sich mit der Polymer-Templat-Synthese beschäftigten [54, 59, 193-195], einen linearen Zusammenhang zwischen Porenaufweitung und Ätzdauer beschreiben und dieser auch gut dokumentiert ist, muss dieser für die vorliegende Arbeit neu betrachtet werden. Die bisher dokumentierten Ätzraten basierten auf Porendurchmessern in Bereichen zwischen 100 und 1000 nm. Zudem zeigen die Arbeiten trotz gleicher Prozessparameter stark abweichende Ätzraten von ca. 13-35 nm min⁻¹ in Bezug auf Konzentration und Temperatur der verwendeten Natronlauge [59, 196, 197].

Während bei Durchmessern mit $d > 300$ nm eine Ungenauigkeit von ca. 20 nm min⁻¹ noch vertretbar erscheint, sind die beabsichtigten Röhrenaussendurchmesser von $d < 100$ nm mit den vorliegenden Werten doch nur schwer reproduzierbar herzustellen. Die Gründe der starken Diskrepanz der Ätzraten der jeweiligen Arbeiten sind nicht nachvollziehbar. In erster Linie wird jedoch eine unterschiedliche Präzision in der Präparation der Ätzlösung vermutet, da die bei allen Arbeiten verwendeten Polymerfolien aus derselben Charge stammen.

Aus den vorbezeichneten Gründen wurde eine auf die Größenordnungen dieser Arbeit zugeschnittene Ätzgerade ermittelt. Hierzu wurden sechs Template mit einer Dauer von 2 bis 7 Minuten geätzt. Um den persönlichen Fehler bei der Präparation der Ätzlösung zu berücksichtigen, wurde die Messreihe anhand

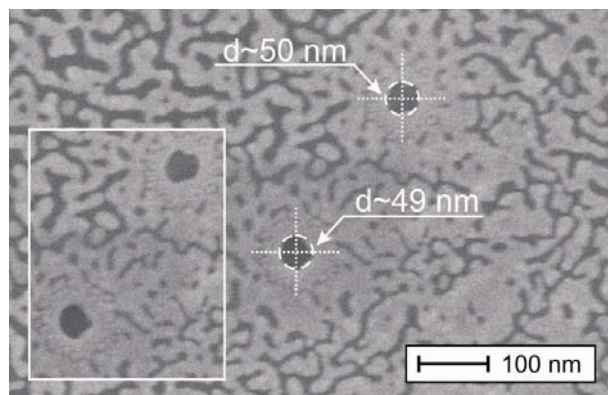


Abbildung 4-1

HREM-Aufnahme zweier geätzter Poren im Polykarbonat-Templat. Hier zur Durchmesserbestimmung am Beispiel des 49 nm Messpunkts des Ätzratendiagramms aus Abbildung 4-2. Die Oberflächenstruktur resultiert aus der, für die HREM-Aufnahme aufgebrachte, Goldbeschichtung. Der Fotoeinsatz zeigt die beiden Poren vor Überlagerung durch die Kreisanpassung.

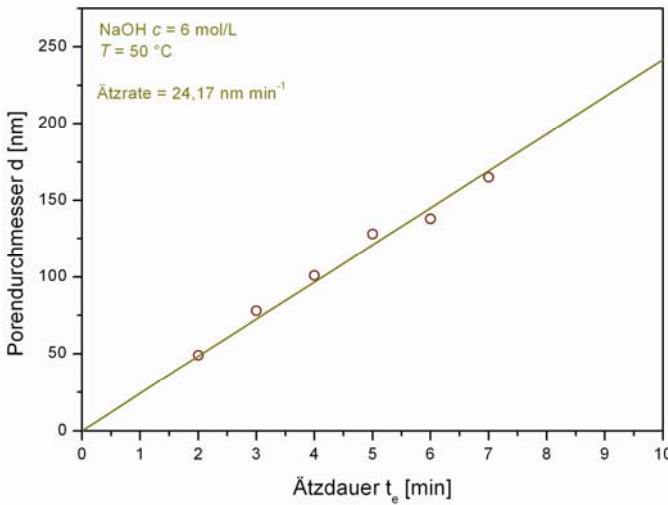


Abbildung 4-2
 Ätzrate zur Erzeugung von Nanoporen in Polycarbonat-Templaten mit einer Dicke von 30 μm . Aus den jeweiligen Messpunkten wurde mittels einer Linearanpassung eine Ätzrate von 24,17 nm min^{-1} ermittelt.

einer Dreifachbestimmung mit jeweils separat hergestellter Natronlauge ($c = 6 \text{ mol/L}$) durchgeführt. Danach wurden die aufgeweiteten Porendurchmesser mittels HREM-Visualisierung direkt vermessen.

Abbildung 4-1 veranschaulicht die Vorgehensweise bei der Vermessung am Beispiel zweier Poren. Aufgrund der schlechten Leitfähigkeit der Templatfolien wurden diese im Vorfeld der HREM-Aufnahmen mit einer Goldschicht versehen. Die Beschichtung hatte einen partiellen Geometrieverlust der Porenöffnung zur Folge, welche das Vermessen der Poren erschwerte. Daher wurde der Porendurchmesser anhand einer überlagerten grafischen Kreisanpassung bei jeweils 25 Poren ermittelt.

Die erhaltenen Durchmesser wurden der jeweils angewandten Ätzdauer zugeordnet und in Abbildung 4-2 entsprechend dargestellt. Das aus den Vorarbeiten bekannte lineare Ätzverhalten innerhalb der Ionenspuren konnte mit guter Reproduzierbarkeit bestätigt werden. Aus den durchmesserspezifischen Messwerten wurde mittels einer Linearanpassung die Ätzrate ermittelt.

Die hieraus ermittelte Ätzrate lag zwar mit 24,2 nm min^{-1} ebenfalls im Bereich vorausgehender Arbeiten, ermöglichte jedoch im weiteren Verlauf der Arbeit eine gezielt dimensionierte Präparation der angestrebten Nanoröhren.

4.2 OPTIMIERUNG VON KEIMGRÖÖE UND KEIMDICHTE

Zur Optimierung der Oberflächenaktivierung wurden die Keimbildungsvorgänge an der Templatoberfläche untersucht. Im Vorfeld der Untersuchungen wurde davon ausgegangen, dass die nachfolgend gewonnenen Erkenntnisse aus der Verfahrensoptimierung in ausreichendem Maße von der Templatoberfläche auf die Prozesse an den Porenwänden übertragen werden können.

Nach jeweils vollständiger Templataktivierung wurde die Rasterkraftmikroskopie (AFM) zur Oberflächenanalyse der Template angewandt³. Die Durchführung der Messungen erfolgte im Kontaktmodus bei Raumtemperatur an Luft.

4.2.1 Referenzoberfläche

Zu Beginn wurde eine aus der Literatur bekannte Sn^{2+} -Sensibilisierung von 45 Minuten mit einer darauf folgenden Pd-Aktivierung bei Raumtemperatur durchgeführt [99, 100]. Das erhaltene aktivierte Templat wurde als Referenz für nachfolgende Untersuchungen herangezogen. Die Oberflächenstruktur dieses Templats ist in *Abbildung 4-3* durch ein aus AFM-Daten generiertes 3-D-Bild dargestellt. Deutlich zu erkennen sind großflächige Keime, welche im Mittel eine Höhe von $h = 87 \text{ nm}$ und vereinzelt teilweise Höhen von $h > 100 \text{ nm}$ aufweisen.

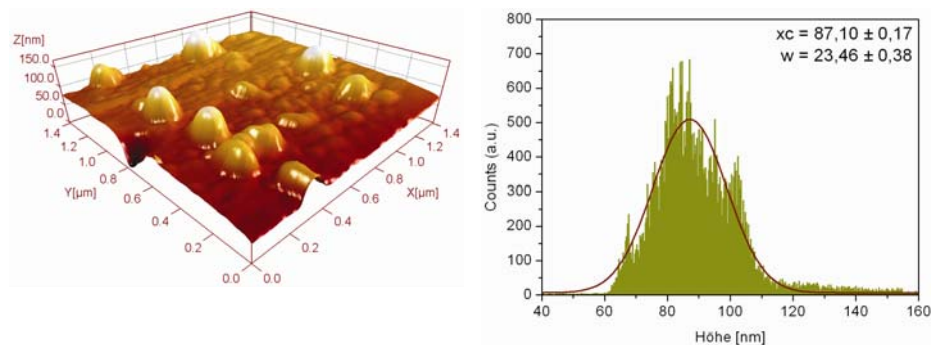


Abbildung 4-3 (*links*) Oberflächenprofil eines Polykarbonat-Templats, welches nach herkömmlichen Verfahren aktiviert wurde; (*rechts*) aus dem links dargestellten Oberflächenprofil errechnete Höhenverteilung.

³ An dieser Stelle meinen herzlichen Dank an Kay Obbe Voss (GSI) und Jürgen Gassmann (TUD) für die Einweisung und Unterstützung bei den AFM-Untersuchungen.

In Polymer-Templaten mit Porenkanälen von weniger als 100 nm Durchmesser würden die nach diesem Verfahren erzeugten Oberflächenkeime aufgrund induzierter Porenverschlüsse eine Röhrenpräparation unterbinden.

Basierend auf den Ergebnissen dieser Untersuchung, wurde nachfolgend die Größenverteilung der Keime durch Zugabe von Additiven zu den Abscheidebädern hin zu kleineren Keimen verschoben und zugleich die Keimdichte erhöht. Die Wirkungsweise dieser in der Galvanik verwendeten Additive, wie Aktivatoren, Glanzbildner, Einebner und Komplexbildner, ist auch heute noch Gegenstand intensiver Forschung, da die Hintergründe und Mechanismen nach wie vor nicht ausreichend geklärt sind.

4.2.2 Modifikation Ag-Aktivierungsbad

Dem Silberaktivierungsbad wurden neben Silbernitrat geringe Spuren an $\text{Co}(\text{NO})_3$ zugegeben, dessen Funktion als Glanzbildner zur Ausbildung kleinerer Keime führte [140]. Durch die Verwendung eines Kobaltsalzes als Glanzbildner mit einem E^0 -Potenzial von -280 mV wurde sichergestellt, dass dies unedler ist als das abzuscheidende Silber mit einem E^0 -Potenzial von +80 mV und daher während der Abscheidung in Lösung bleibt.

Der anschließende Palladiumaustausch wurde ohne jegliche Zusätze in der wässrigen PdCl_2/HCl -Lösung durchgeführt. *Abbildung 4-4* zeigt das durch die Modifikation veränderte Oberflächenprofil des Templats anhand der AFM-Topografie.

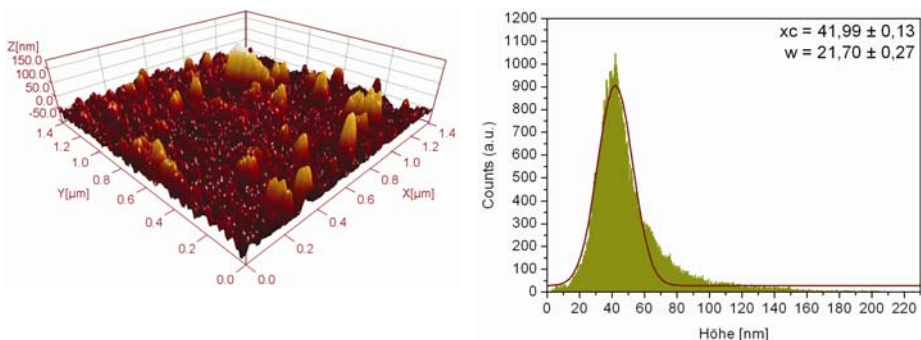


Abbildung 4-4 (links) Oberflächenprofil eines Polykarbonat-Templats, nach erfolgreicher Sensibilisierung mit Sn^{2+} -Ionen und anschließender Aktivierung mit Silbersalzen; (rechts) aus dem links dargestellten Oberflächenprofil errechnete Höhenverteilung.

Als Resultat der Glanzbildnerzugabe konnten auf der Templatoberfläche kleinere Palladiumkeime mit einer engeren Größenverteilung erzeugt und zugleich die Keimhöhe im Vergleich zur Referenzprobe aus *Abbildung 4-3*, mehr als halbiert werden.

4.2.3 Modifikation Pd-Aktivierungsbad

Analog dem Silberaktivierungsbad wurden auch dem Pd-Abscheidebad Fremdionen in Form von Ag_2SO_4 als Glanzbildner zugesetzt (vgl. *Abschnitt 4.2.2*). Das Silbersalz wurde ausgewählt, da bereits Silberkeime auf dem Templat vorlagen und somit das Einbringen von Verunreinigungen an dieser Stelle vermieden werden konnte. Im Ergebnis konnte, wie aus den AFM-Daten in *Abbildung 4-5* zu entnehmen, die mittlere Keimhöhe bei unveränderter Keimdichte erneut um etwa 9 % reduziert werden, so dass diese $h \approx 38 \text{ nm}$ betrug.

Der positive Effekt auf Oberflächenbeschichtungen durch Kombination von Glanzbildnern in einem Abscheidebad wurde bereits von Machu und Gendi berichtet [144]. Aufgrund der später zugesetzten HBF_4 wurde Bleiacetat als weiterer Glanzbildner verwendet. Durch einen zusätzlichen Glanzbildner konnten die mittleren Keimhöhen nur noch um ein Nanometer auf $h = 37 \text{ nm}$ reduziert werden. Aus der in *Abbildung 4-6* dargestellten Oberflächentopografie ist ersichtlich, dass parallel zur geringen Verminderung der Keimhöhe eine Vergrößerung der Keimdurchmesser erfolgte. Letztlich ist jedoch die Keimhöhe als primär kritisch zu betrachten und nicht deren Durchmesser, weshalb das Bleiacetat im Abscheidebad belassen wurde.

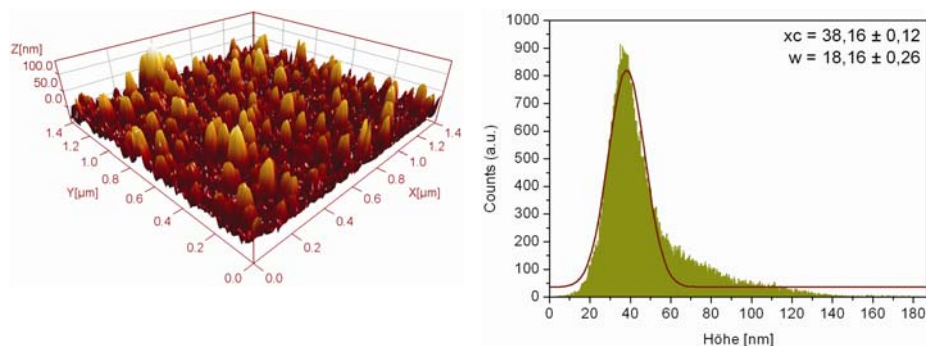


Abbildung 4-5 (links) Oberflächenprofil eines Polykarbonat-Templats, nach erfolgtem Pd-Austausch mit Ag_2SO_4 Zusatz im Abscheidebad; **(rechts)** aus dem links dargestellten Oberflächenprofil errechnete Höhenverteilung.

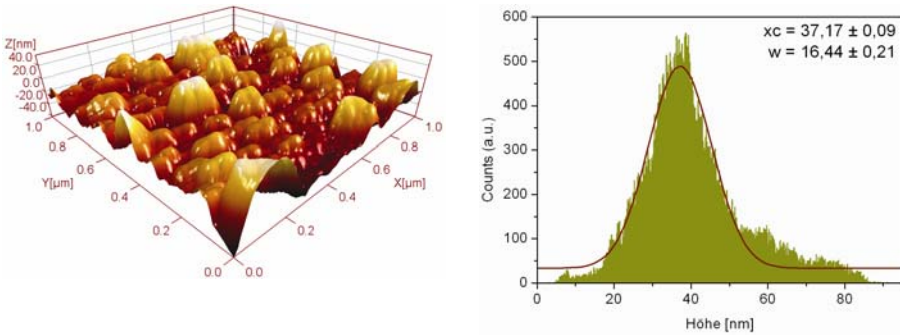


Abbildung 4-6 (links) Oberflächenprofil eines Polykarbonat-Templats, nach erfolgtem Pd-Austausch mit Zusatz von Ag_2SO_4 und Bleiacetat im Abscheidebad; **(rechts)** aus dem links dargestellten Oberflächenprofil errechnete Höhenverteilung.

Durch die Erhöhung der Temperatur des Palladiumbads auf $T = 60^\circ\text{C}$ wurde das chemische Gleichgewicht der Deposition in Richtung einer schnelleren Abscheidung verschoben. Eine Temperaturerhöhung führt zur Ausbildung kleinerer Keime, im Gegenzug allerdings zur beschleunigten Deposition, so dass selbst bei kurzer Verweildauer des Templats im Abscheidebad von nur wenigen Sekunden die Keime schnell anwachsen.

Aus der Arbeit von Cohen und Meek ist zu entnehmen, dass die Verwendung von HBF_4 üblich ist, um die Palladiumkeimbildung zu unterstützen [198]. Die genauen Mechanismen, die zu dieser Aussage führten, bleiben offen. Für die vorliegende Arbeit wurde die Funktion der HBF_4 als Puffer und Komplexbildner interpretiert. Demnach wurde HBF_4 in geringer Menge zugesetzt, um das durch

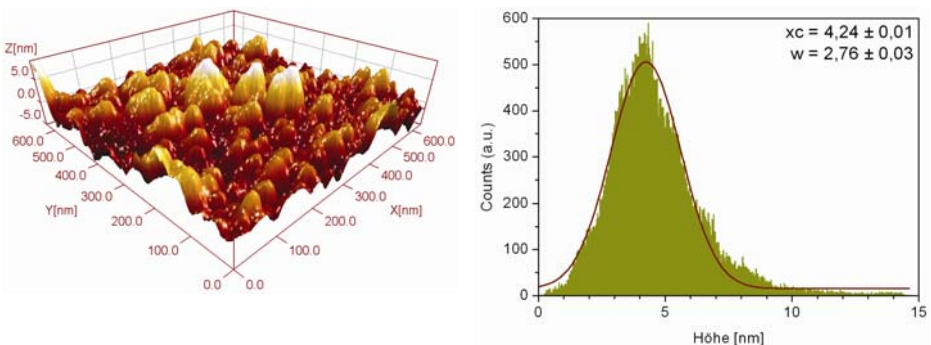


Abbildung 4-7 (links) Oberflächenprofil eines Polykarbonat-Templats, nach Keimbildung mittels der vollständig optimierten Sn-Ag-Pd Dreifachaktivierung; **(rechts)** aus dem links dargestellten Oberflächenprofil errechnete Höhenverteilung.

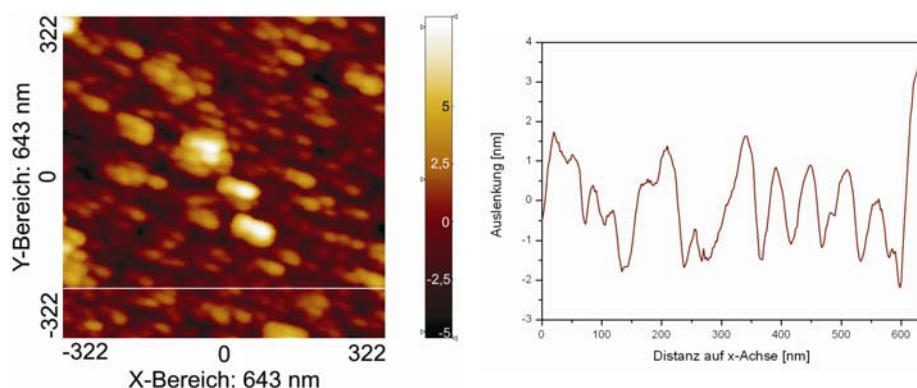


Abbildung 4-8 (links) 2-D-Darstellung des in Abbildung 4-7 gezeigten 3-D-Oberflächenprofils; **(rechts)** Höhenprofil der aktivierten Oberfläche, errechnet aus den Daten entlang der in der 2-D-Darstellung eingezeichneten Linie.

die Temperaturerhöhung bedingte übermäßig schnelle Keimwachstum zu begrenzen. Die Eigenschaft von HBF_4 Blei-Ionen in Lösung zu halten, trug im Zusammenspiel mit dem eingesetzten Bleiacetat zur Verminderung von potenziellen Bleieinschlüssen in den Palladiumkeimen bei. Im Resultat zeigt sich eine, in Abbildung 4-7 mittels AFM dargestellte, Templatoberfläche. Die mittlere Keimhöhe der Palladiumkeime beträgt, entsprechend der Auswertung aus Abbildung 4-7, 4,24 nm. Aus der in Abbildung 4-8-rechts dargestellten zweidimensionalen AFM-Aufnahme wurde entlang der x-Achse im Verlauf der eingezeichneten Linie ein Höhenprofil (Abbildung 4-8-links) errechnet.

Dem Höhenprofil ist zu entnehmen, dass die Keime auf der Templatoberfläche in x-Richtung einen maximalen Durchmesser von $d = 80$ nm aufweisen. Hieraus

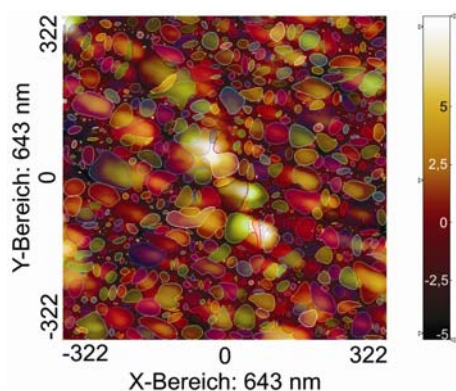


Abbildung 4-9
2-D-Oberflächentopografie des aktivierten Polykarbonat-Templats mit rechnergestützter Erfassung einzelner Keimbereiche, welche entsprechend deren Größe farblich gekennzeichnet sind.

ergibt sich, entsprechend den Darstellungen in *Abschnitt 2.4.3* eine Höhe/Durchmesser-Relation von 0,06, welche in dieser Größenordnung für kurze Nukleationszeiten prognostiziert wurde.

Unter Verwendung der Software SPIP v. 5.1.6 konnten aus der zweidimensionalen Oberflächentopografie mit den Abmessungen von 643×643 nm einzelne Keime erkannt, markiert und elektronisch ausgezählt werden (vgl. *Abbildung 4-9*). Als Resultat wurden auf einer analysierten Oberfläche von $A = 0,41 \mu\text{m}^2$ etwa 1082 Keime verifiziert, welches einer Keimdichte von mehr als 2600 Keimen je Quadratmikrometer Templatoberfläche entspricht.

4.2.4 Fazit

Durch Kombination von Silber und Palladium Aktivierungsschritten und deren Optimierung durch Zugabe unterschiedlicher galvanischer Badzusätze, konnte die mittlere Keimhöhe von ursprünglich $h = 87$ nm auf etwas über $h \approx 4$ nm reduziert werden. Zusätzlich resultierten durch eine gezielte Entwicklung einer optimierten Templataktivierung sehr hohe Keimdichten mit über 2600 katalytischen Palladiumkeimen je Quadratmikrometer der Templatoberfläche.

4.3 ENTWICKLUNG DER ABSCHIEDEPARAMETER AM BEISPIEL VON ZINKOXIDRÖHREN

4.3.1 Berechnung der notwendigen Depositstoffmenge

Um ausreichende Mengen an Zinkoxid abscheiden zu können, wurde zur Berechnung von komplett befüllten Poren mit 100 nm Durchmesser eines mit einer Fluenz von 10^8 cm^{-2} bestrahlten Templats und dessen bedeckter Oberfläche von entsprechend 50 nm ausgegangen. Im Ergebnis sind hierfür $c = 6,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$ Zinknitrat notwendig.

Unter Berücksichtigung der mehrfachen Verwendung des Abscheidebads sowie der Wägegenauigkeit in Bezug auf das geringe Volumen der Abscheidelösung wurde die $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -Stoffmengenkonzentration der Abscheidelösung auf $c = 0,1 \text{ mol/L}$ festgelegt. Somit wurde ein stetiger Überschuss an dem abzuscheidenden Element sichergestellt.

4.3.2 Einwirkungen der Badparameter auf die Röhrenausbildung

Zum Erhalt definierter Zinkoxid-Nanoröhren mit homogener Wandausbildung wurden während der Entwicklungsphase der angewandten Methode die Konzentrationsauswirkungen des DMAB sowie die Auswirkung der Abscheidetemperatur und der pH -Wert des Bads auf die Abscheidung der Metalloxide genauer untersucht.

Hierfür wurden ZnO-Nanoröhren bei unterschiedlichen Badparametern hergestellt und anschließend mittels HREM-Aufnahmen optisch begutachtet, klassifiziert und nach Möglichkeit vermessen. Die Verweildauer im Abscheidebad variierte hierbei zwischen 1 und 40 Minuten, wobei niedrigeren Temperaturen und niedrigeren Konzentrationen eine längere Verweildauer zugeordnet wurden, um eine Röhrenausbildung zu gewährleisten.

Entsprechend der gezielten Badmodifikation konnte der Bereich, in welchem sich Nanoröhren optimal ausbildeten, herausgearbeitet werden. Die beiden *Tabellen 4-1* und *4-2* zeigen diese Bereiche als Resultat der qualitativen Auswertung der erzielten Abscheidungsqualität in Bezug auf die jeweils herrschenden Bedingungen. Sowohl bei den pH -modifizierten, als auch bei den temperaturmodifizierten Abscheidebädern ergab eine DMAB-Konzentration von $c = 0,05 \text{ mol/L}$ die qualitativ hochwertigste Ausbildung von Nanoröhren.

4.3.2.1 Einfluss des pH -Werts

Bei pH -Werten im Bereich von $pH = 5$ wurde eine beschleunigte und zur Deposition von Röhren zu starke Abscheidung festgestellt. Die Abscheidung verhin-derte die Ausbildung von Röhren, währenddessen sich an der Templatoberfläche Kristallisationszonen in Form von partiellem Kristallwachstum ausbildeten.

Durch Herabsetzen der DMAB-Konzentration konnte bei $pH = 5$ der überhöhten Abscheiderate nicht filigran genug gegengesteuert werden, so dass mit einer reduzierten DMAB-Konzentration unterhalb von $c = 0,05 \text{ mol/L}$ eine ZnO-Deposition ausblieb. Oberhalb von $pH = 8$ und unterhalb von $pH = 5$ konnte bei keiner der verwendeten DMAB-Konzentration eine definierbare Abscheidung erkannt werden.

Tabelle 4-1 Darstellung der ZnO-Deposition mit verschiedenen Parametern bei einer Abscheidebadtemperatur von $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_2\text{H}_{10}\text{BN}$ (mol/L)	0,2	□	■	■ ■	■ ■	■ ■	□	□
	0,1	□	■	■ ■	■ ■	■ ■	□	□
	0,075	□	■	■	■	■	□	□
	0,05	□	■	☺	☺	☺	□	□
	0,025	□	□	□	□	□	□	□
	0,01	□	□	□	□	□	□	□
		3	5	6	7	8	9	11
pH-Wert								

☺ ZnO-Abscheidung mit erzeugten ZNTs, ■ ■ Starke ZnO-Abscheidung, keine ZNTs erkennbar, ■ ZnO-Abscheidung, keine ZNTs erkennbar, □ keine zufriedenstellende ZnO-Abscheidung ersichtlich.

Im Bereich niedriger pH -Werte liegen die Gründe hierfür in der Stabilität des DMAB, welches sich bei pH -Werten von $pH < 4$ zersetzt und demnach nicht mehr als Reduktionsmittel zur Verfügung steht [165]. Für die Bereiche oberhalb von $pH = 8$ kann angenommen werden, dass die reaktionsbedingte lokale pH -Wert-Erhöhung – zuvor beschrieben in *Abschnitt 2.7.4* – durch höhere pH -Werte des Abscheidebads nicht mehr ausreichend kompensiert wird um zur Ausbildung des Metalloxides beitragen zu können.

Die Variation des pH -Werts ergibt in Bezug auf die Ausbildung der Nanoröhren im Templat, bei einer DMAB-Konzentration von $c = 0,05\text{ mol/L}$ im Bereich von $pH = 6$ bis $pH = 8$ ein identisches Abscheideergebnis. Letztendlich wurde für das weitere Vorgehen entschieden zukünftige Abscheidungen bei $pH = 7$ durchzuführen, da dieser pH -Wert bereits mit Ansetzen des Abscheidebads vorlag und somit keine weiteren Zusätze in das Bad eingebracht werden mussten.

4.3.2.2 Einfluss von Temperatur und DMAB-Konzentration

Temperaturvariationen zeigten bei unterschiedlichen DMAB-Konzentrationen unterschiedlich ausgeprägte Auswirkungen auf die Güte der Abscheidung. Bei einer DMAB-Konzentration oberhalb von $c = 0,075\text{ mol/L}$ zeigte nahezu jede Badtemperatur im Bereich von $T = 0\text{--}40\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine übermäßige Abscheiderate, welche zu schnell vonstattenging, um definierbare Röhren ausbilden zu können.

Tabelle 4-2 Darstellung der ZnO-Deposition mit verschiedenen DMAB-Konzentrationen und Temperaturen bei pH = 7.

$C_2H_{10}BN$ (mol/L)	0,2	■	■■	■■	■■	■■	■■	■■
	0,1	■	■	■■	■■	■■	■■	■■
	0,075	□	☺	☺	■	■	■	■
	<u>0,05</u>	□	☺ ☺	☺	☺	☺	■	■■
	0,025	□	□	□	□	□/■	□/■	■
	0,01	□	□	□	□	□	□	□/■
		0	<u>3</u>	6	10	20	40	60
Temperatur (°C)								

☺ ☺ Beste erzielte ZnO-Abscheidung mit symmetrischen ZNTs,
 ☺ ZnO-Abscheidung mit erzeugten ZNTs, ■■ Starke ZnO-Abscheidung,
 keine ZNTs erkennbar, ■ ZnO-Abscheidung, keine zufriedenstellenden
 ZNTs erkennbar, □ keine zufriedenstellende ZnO-Abscheidung ersicht-
 lich.

Bei Konzentrationen unterhalb von $c = 0,05$ mol/L hingegen wurde erst bei höheren Temperaturen eine Abscheidung ersichtlich. Im Temperaturbereich von $T = 3$ - 20 °C konnte mit einer DMAB-Konzentration von $c = 0,05$ mol/L nahezu bei jeder Temperatur eine Röhrenausbildung erkannt werden. Daher wurde dieser Temperaturbereich bei konstanter DMAB-Konzentration detaillierter untersucht.

Neben den aus *Tabelle 4-2* zu entnehmenden und zuvor erläuterten qualitativen Ergebnissen wurde die Abhängigkeit der Abscheiderate von DMAB-Konzentration und Temperatur zusätzlich quantitativ untersucht. Die Resultate dieser Untersuchung sind in *Abbildung 4-10* grafisch dargestellt und basieren auf Abscheidebädern bei $pH = 7$. Der Anstieg der Abscheiderate mit zunehmender Badtemperatur und steigender DMAB-Konzentration ist deutlich ersichtlich.

Zur verbesserten Darstellung wurden die Messpunkte der Abscheidungsrate einer jeweiligen Temperatur mit einem Graphen einer exponentiellen Näherung unterlegt. Mit Betrachtung des exponentiellen Kurvenverlaufs zeigt sich eine gute Übereinstimmung bei den Temperaturen von $T = 3$ °C und $T = 6$ °C bis herab zu niedrigen DMAB-Konzentrationen.

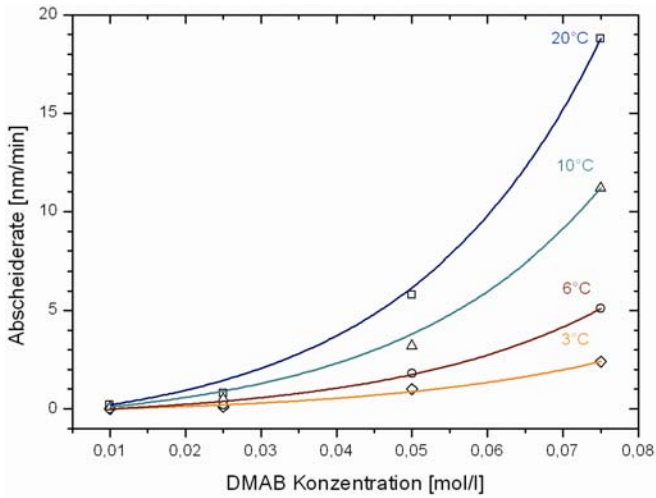


Abbildung 4-10
Darstellung der Abscheiderate in Abhängigkeit von der Temperatur und der Stoffmengenkonzentration des Dimethylaminoboran (DMAB) bei einem pH-Wert des Abscheidebads von $\text{pH} = 7$.

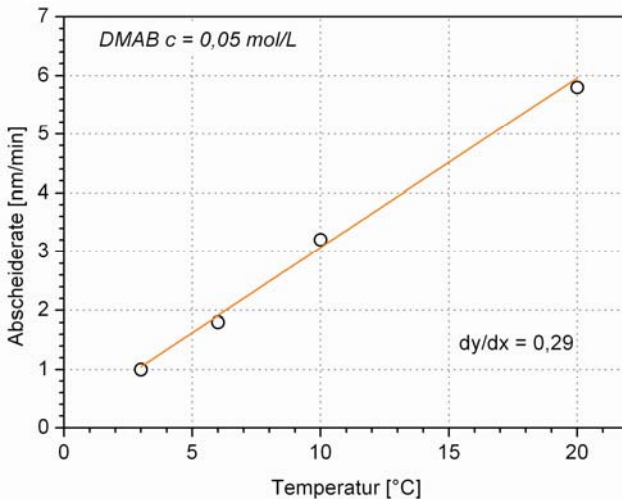


Abbildung 4-11
Darstellung der Abscheiderate bei konstanter Dimethylaminoboran (DMAB) Konzentration von 0,05 mol/L in Abhängigkeit von der Temperatur bei einem pH-Wert des Abscheidebads von $\text{pH} = 7$.

Ab einer Temperatur von $T = 10^\circ\text{C}$ zeigen die Abscheideraten insbesondere bei niedrigen DMAB-Konzentrationen eine zunehmend stärkere Abweichung von der exponentiellen Näherung. Dies erscheint unter der Berücksichtigung, dass bei einer DMAB-Konzentration unterhalb von $c = 0,025 \text{ mol/L}$ bereits in der qualitativen Auswertung keine Röhren bzw. Abscheidungen festgestellt werden konnten, nicht ungewöhnlich. Während bei einer DMAB-Konzentration von $c = 0,025 \text{ mol/L}$, wie zuvor erwähnt, die Messpunkte bei $T = 3^\circ\text{C}$ und $T = 6^\circ\text{C}$ noch ziemlich genau auf den Näherungskurven liegen, wäre nach den

Näherungskurven für $T = 10\text{ °C}$ und $T = 20\text{ °C}$ eine wesentlich höhere Abscheiderate zu erwarten gewesen. Allerdings liegen hier die tatsächlich ermittelten Abscheideraten deutlich darunter.

Erst ab einer DMAB-Konzentration von $c = 0,05\text{ mol/L}$ erreicht die exponentielle Näherung die Größenordnung entsprechend den jeweiligen Messpunkten der Abscheiderate. Werden die Messpunkte der Abscheiderate bei einer DMAB-Konzentration von $c = 0,05\text{ mol/L}$ aus *Abbildung 4-10* gegen die Temperatur aufgetragen, zeigt sich gemäß der Darstellung in *Abbildung 4-11*, dass Temperatur und Abscheiderate bei konstanter Konzentration des Reduktionsmittels in linearer Abhängigkeit zueinander stehen.

Eine analoge lineare Abhängigkeit der Abscheiderate von der Temperatur zeigt sich ebenfalls beim Auftragen der Stoffmengenkonzentrationen von $c = 0,025\text{ mol/L}$ und $c = 0,075\text{ mol/L}$. Auf die Darstellung der Abhängigkeiten dieser Konzentrationen wurde jedoch verzichtet, da bereits aus der quantitativen Auswertung der Abscheideparameter (vgl. *Tabelle 4-1 und 4-2*) die besten Resultate mit einer DMAB-Konzentration von $c = 0,05\text{ mol/L}$ erzielt wurden.

4.3.2.3 Maximale Abscheidedauer

Grundlegend betrachtet, würde die Beschichtung einer Templat-Pore bei ausreichender Abscheidedauer von einer Röhrenstruktur zu einer zylinder- bzw. einer drahtähnlichen Struktur übergehen. Da jedoch immer ausreichend Depositmateriale zur Abscheidung in der Röhre vorhanden sein muss, würde in der Theorie am Ende stets ein dünner Kanal verbleiben. Bei Versuchen zeigte sich jedoch, dass es zuvor meist zum Verschluss an einer beliebigen Stelle innerhalb der Röhre kommt, so dass der Stofftransport unterbunden wird und weder eine Ausbildung einer durchgehenden kleinen Öffnung noch eines vollständigen Drahts realisiert wurde.

Um Röhren mit definierter Wandausbildung zu erhalten, zeigte sich ein minimal anzustrebender Innendurchmesser in der Größenordnung von 20 % des Außendurchmessers als sinnvoll. Ausgehend von der sich aus *Abbildung 4-11* ergebenden Steigung der Abscheiderate ergibt sich hieraus die maximale Depositionsdauer gemäß

$$t_D \approx \frac{6d}{5T} \quad (4.1)$$

wobei d den Außendurchmesser der geätzten Poren in Nanometern und T die Abscheidetemperatur zwischen $T = 3^\circ\text{C}$ und $T = 20^\circ\text{C}$ darstellt.

4.3.2.4 Abscheidung bei leicht saurem pH-Wert

Die Abscheidung von Nanoröhren bei einem pH -Wert des Abscheidebads von $\text{pH} = 5$ mit einer DMAB-Konzentration von $c = 0,05 \text{ mol/L}$ führt einerseits zur Abscheidung von Substanz, jedoch sorgt das leicht saure Ambiente des Abscheidebads für eine Zerstörung der abgeschiedenen Spezies. Gemäß dem Pourbaix-Diagramm des Zinkoxids (siehe *Abbildung 2-16*) vermögen verdünnte Säuren Zinkoxid unter Ausbildung von Zinksalzen aufzulösen.

Aus *Abbildung 4-12* ist zu ersehen, dass die abgeschiedenen Strukturen zwar eine zylindrische Geometrie aufweisen, jedoch eine deformierte Oberfläche besitzen. Durch die Verwendung eines Templats als formgebender Körper müsste jedoch die äußere Oberfläche eine homogene Struktur, nämlich das Abbild der Porenwand aufweisen. Auch sind in *Abbildung 4-12* keinerlei Röhrenmerkmale zu erkennen. Demzufolge kann die Existenz von ZnO -Hohlkörpern ausgeschlossen werden.

Vielmehr ist anzunehmen, dass bei $\text{pH} = 5$ in Verbindung mit dem zuvor in *Abschnitt 2.7.4* beschriebenen lokalen Überschuss an Hydroxylionen während der Abscheidung eine Konkurrenzreaktion besteht. Zum einen sorgt der lokal über-

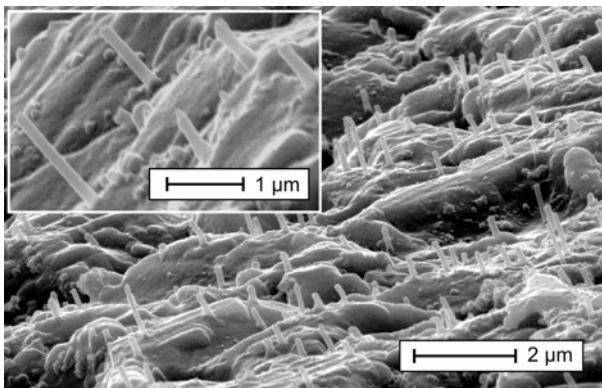


Abbildung 4-12

HREM-Aufnahme von Zinkoxid-Strukturen mit einem Außendurchmesser von ca. 150 nm, hergestellt in einem Abscheidebad mit einem pH -Wert von $\text{pH} = 5$. Die nur etwa 1 µm langen Strukturen zeigen sehr auffällige Deformationen an deren Außenseiten, welche mit dem Erscheinungsbild korrodierter Metalle vergleichbar sind.

höhte pH -Wert für eine Abscheidung an der Porenwand, zum anderen überwiegt der leicht saure pH -Wert des Abscheidebads und bringt Teile der abgeschiedenen ZnO-Schicht in Lösung. Als Resultat entstehen die bereits vom äußeren Bild her deformierten ZnO-Strukturen, welche jedoch nicht der Zielsetzung dieser Arbeit entsprachen.

4.3.2.5 Abscheidungen oberhalb von 60 °C

Abscheidungen bei einer Badtemperatur weit oberhalb von $T = 40\text{ °C}$ und einer DMAB-Konzentration von $c = 0,05\text{ mol/L}$ ergeben eine nur schwer kontrollierbare Abscheiderate.

Abbildung 4-13 zeigt das Resultat einer solchen Abscheidung bei $T \approx 60\text{ °C}$, bei welcher ausnahmslos die abgebildeten Röhrenstümpfe entstanden. Vor der Abscheidung wurden die Poren des Templats auf etwa 200 nm aufgeätzt, deren Größe sich in den Außendurchmessern der Röhrenstümpfe widerspiegelt.

Die generierten Stümpfe in *Abbildung 4-13* weisen unterschiedliche Geometrien auf und können wie folgt klassifiziert werden; (a) Stümpfe, mit mehr oder weniger starken Abscheidungen, bei welchen die Ausbildung einer Röhrengometrie zu erkennen sind, (b) Stümpfe, welche aufgrund derer nahezu vollständigen Abscheidung nicht mehr als Röhre definiert werden können sowie (c) eine Porenüberlappung welche beide zuvor genannten Stümpfe vereint. Aus dieser Abscheidung konnten keinerlei Röhren gewonnen werden.

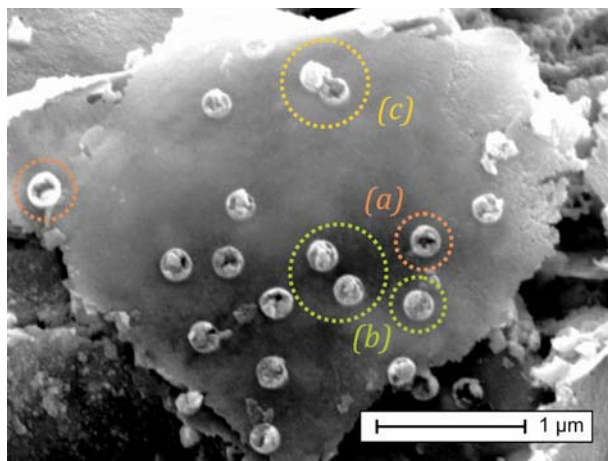


Abbildung 4-13

HREM-Aufnahme von Zinkoxid-Röhrenstümpfen mit einem Durchmesser von ca. 200 nm. Die Stümpfe zeigen partiell eine Röhrengometrie (a) überwiegend jedoch starke Abscheidung mit Verlust der Röhrengometrie (b). Im Falle des Porenüberlapps (c) sind sowohl die Röhrengometrie als auch der Röhrenverlust durch eine gefüllte Pore ersichtlich.

Ausgehend von den gänzlich gefüllten Poren wären zumindest fragmentale zylindrische Strukturen zu erwarten, da diese entgegen den Röhren eine erhöhte Bruchfestigkeit aufweisen müssten. Aufgrund der durch (a) und (b) dargestellten starken Inhomogenität der Abscheidung ergibt sich die Schlussfolgerung, dass die Abscheidung mit zu hoher Geschwindigkeit verlief, so dass die Poren bereits nach den ersten Nanometern verschlossen wurden.

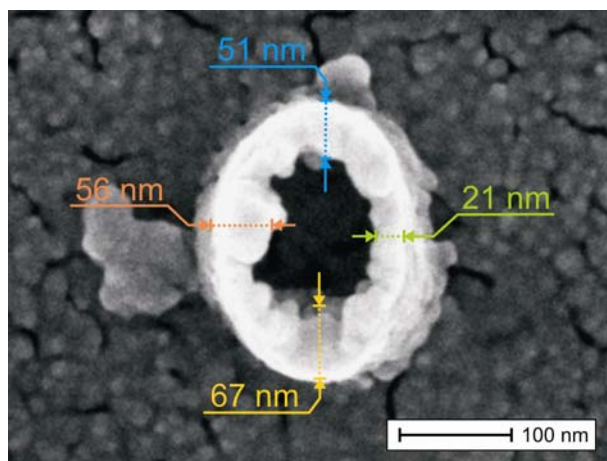
Diese Hypothese wird dadurch gestärkt, dass sich im markierten Bereich (a) zwar Röhren ausbildeten, jedoch keine längeren Röhren oder Röhrenfragmente im gesamten Bereich der Probe aufzufinden waren. Bezüglich des Bereichs (a) ist demnach anzunehmen, dass die Abscheidung an den Poreninnenwänden mit dem Eintauchen des Templat in das Abscheidebad zeitnah einsetzte, der weiterführende Stofftransport in die Pore jedoch durch einen Verschluss der Poren unterbunden wurde. In der Folge konnte nur ein geringer Teil der Porenlänge beschichtet werden.

Aufgrund der Abscheidetemperatur von $T = 60\text{ °C}$ bildete sich eine entsprechende Inhomogenität der Abscheidung aus, so dass anstatt von ausschließlichen Röhrenstrukturen zusätzlich komplett gefüllte Poren entstanden, welche sich jedoch ebenfalls aufgrund des unterbrochenen Stofftransports nicht zu zylindrischen Strukturen ausbilden konnten.

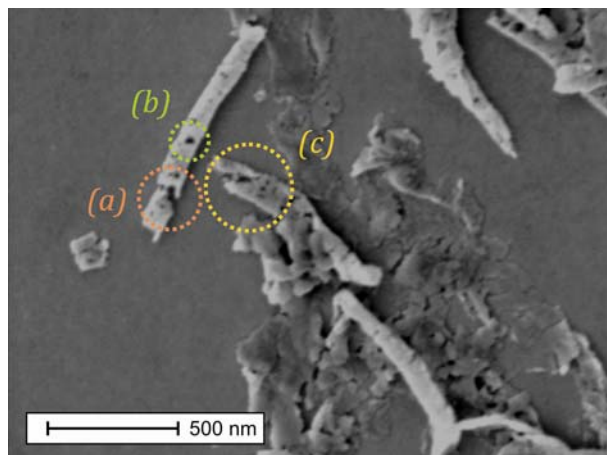
Weiterhin sind in *Abbildung 4-13* keine typischen Bruchflächen, wie sie aus anderen Abscheidungen im Laufe dieser Arbeit bekannt wurden, ersichtlich, so dass die Stümpfe nach derzeitigem Kenntnisstand bereits als solche vorlagen, bevor diese aus dem Templat herausgelöst wurden. Letztendlich zeigte sich demnach eine Abscheidebadtemperatur von $T = 60\text{ °C}$ für die gezielte Herstellung von Nanostrukturen als ungeeignet.

4.3.2.6 Abscheidung bei Temperaturen von 40 °C

Entgegen den Abscheidungen bei $T = 60\text{ °C}$ zeigt sich bei Badtemperaturen von $T \approx 40\text{ °C}$ eine vollständige Röhrenausbildung. *Abbildung 4-14* zeigt eine lotrechte topografische HREM-Aufnahme eines Fragments einer bei $T = 40\text{ °C}$ hergestellten Zinkoxidröhre. Die Röhre weist eine ovale, nicht kreisrunde Geometrie auf, welche dem Ätzzvorgang nicht jedoch der Abscheidung zugeordnet werden kann.

**Abbildung 4-14**

Lotrechte HREM-Aufnahme einer Zinkoxid-Röhre mit einem ovalen Durchmesser von ca. 160-240 nm. Die Röhre besitzt stark voneinander abweichende Wandstärken, welche von 21 nm bis zu 67 nm reichen.

**Abbildung 4-15**

HREM-Aufnahme von Zinkoxid-Röhren eines Durchmessers von $d \approx 115$ nm. Die Röhren zeigen Bruchpositionen orthogonal zur Röhrenachse (a) inhomogene Wandausbildung bzw. starke Porosität (b) sowie Totalzerfall unter Verlust der Röhrengeometrie (c).

Zur Beurteilung der Wandstärken ist die Geometrie in Durchmesserbereichen weit oberhalb von 100 nm vernachlässigbar. Deutlich zu erkennen ist die bei $T = 40$ °C nicht homogen generierte Wandstärke. Die an achsengleichen Messbereichen vermessenen Wandungen weisen Wandstärken von $s = 21$ -67 nm auf. Besonders markant sind die unterschiedlichen Durchmesser der die Wandung aufbauenden Kristallite. Die inhomogene Kristallitgröße und die daraus resultierende inhomogene Wandstärke sind auf die erhöhte Badtemperatur zurückzuführen.

Entgegen den Abscheidungen bei $T = 60$ °C zeigen sich bei Temperaturen um $T \approx 40$ °C, wie aus *Abbildung 4-15* zu ersehen, bereits erste längere Röhren-

fragmente. Ausgehend von der zuvor diskutierten Inhomogenität der Wandstärke ist bei der seitlichen Aufnahme einer ZnO-Röhre das Ausmaß dieser Inhomogenität ersichtlich. Die inhomogenen Wandbereiche bewirken eine mechanische Instabilität der Röhre, wodurch sich im Falle der Röhre in *Abbildung 4-15* ein Bruch orthogonal zur Röhrenachse ausbildete (a).

Aufgrund der durch Temperatureinfluss unterschiedlich starken Abscheidung innerhalb der Röhre, wachsen Teile der Röhrenwand stärker auf, während hierdurch an Depositionssubstanz verarmte Bereiche entstehen und in deren Folge sich weniger stark beschichtete Wandbereiche bis hin zu Poren (b) ergeben.

Erstrecken sich die weniger stark beschichteten oder porösen Bereiche über größere Teile der Röhrenwandung, so besteht die Gefahr, dass die Röhrengeometrie nicht aufrechterhalten werden kann, wodurch die Röhre kollabiert und daraus ein Totalzerfall (c) resultiert.

4.3.2.7 Abscheidungen bei pH 7 und 3-20 °C

Als Resultat erwiesen sich die Parameter des ZnO-Abscheidebads mit $\text{pH} = 7$ und einer DMAB-Konzentration von $c = 0,05 \text{ mol/L}$ bei einer Badtemperatur von $T = 3-20 \text{ °C}$ als am besten geeignet um homogene Röhrendepositionen zu ermöglichen. *Abbildung 4-16* zeigt eine aus diesen Parametern erzeugte ZnO-Röhre mit einer Wandstärke von ca. 39 nm bei einem Außendurchmesser von etwa $d = 200 \text{ nm}$.

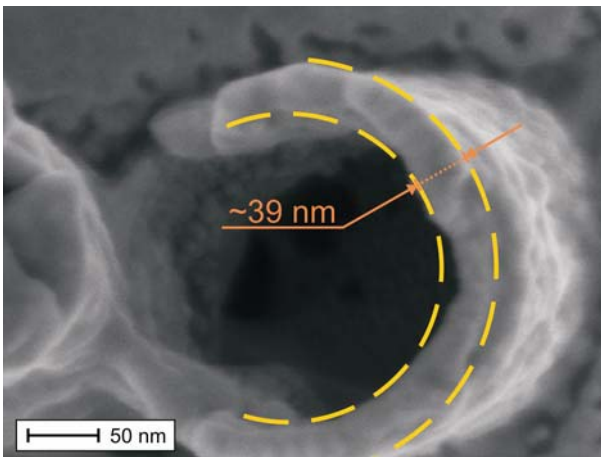


Abbildung 4-16
HREM-Aufnahme einer Zinkoxid-Röhre mit einem Durchmesser von ca. 200 nm und einer Wandstärke von ~39 nm. Durch die gelben Kreisbegrenzungen wird die Homogenität der Wandstärke verdeutlicht.

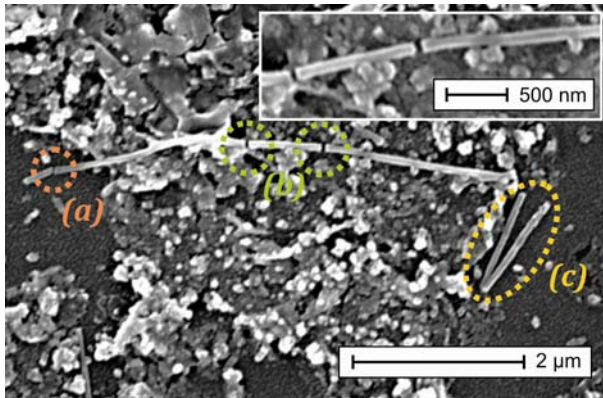


Abbildung 4-17

HREM-Aufnahme einer Zinkoxid-Nanoröhre mit einem Durchmesser von ca. 90 nm. Die Röhre besitzt an den Stellen (a) und (b) Bruchdefekte und weist zwei von der eigentlichen Nanoröhre entfernte, nahezu gleichgroße Bruchstücke (c) auf.

Die Röhre zeigt eine nahezu kreisförmige Geometrie mit gleichmäßiger Wandungsbildung. Da die Röhre nur an der Bruchkante und zudem nicht exakt lotrecht vermessen werden konnte, wurden die Wandungsverläufe in *Abbildung 4-16* durch die gelben Markierungen verdeutlicht. Begründet in der homogenen Wandausbildung konnten in den Temperaturbereichen von $T = 3\text{-}20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erstmals längere Röhrenfragmente aus dem Templat entnommen werden.

Abbildung 4-17 zeigt eine solche Zinkoxid-Nanoröhre mit einem Durchmesser von ca. 90 nm, hergestellt in einem $10\text{ }\mu\text{m}$ dicken Polymer-Templat. In den Bereichen (a) und (b) zeigt die Nanoröhre einige Bruchdefekte, woraus zwischen den Bruchstellen (a) und (b) einzelne Röhrensegmente resultieren. Aufgrund der parallel zueinander liegenden Bruchflächen und der Lage der einzelnen Röhrensegmente, lassen diese ihren Ursprung aus einer gemeinsamen Röhre vermuten.

Lediglich die Bruchsegmente im Bereich (c) liegen nicht im Verlauf der restlichen Röhrensegmente. Diese können jedoch aufgrund der lokalen Nähe zu den restlichen Röhrensegmenten als der Röhre zugehörig bezeichnet werden. Durch Addition der einzelnen Fragmentlängen wird die ursprüngliche Röhrenlänge von $8,3\text{ }\mu\text{m}$ erhalten, welche nahe an die Dicke des verwendeten Templats von $10\text{ }\mu\text{m}$ heranreicht.

Die Fragmente besitzen eine Länge von $0,4\text{-}2,2\text{ }\mu\text{m}$ sowie im Bereich (c) eine sehr ähnliche Länge von $1,2\text{ }\mu\text{m}$ und $1,3\text{ }\mu\text{m}$. Im Verlauf der Arbeit fiel zudem auf, dass die aus dem Templat herausgelösten Röhren ebenfalls in Fragmenten

von wenigen Mikrometern vorlagen. Ob diese aus einer bestimmten Systematik heraus entstehen, wurde daraufhin eingehend untersucht. Die Resultate sind in dem später folgenden *Abschnitt 4.6* dieser Arbeit ausführlich diskutiert.

4.3.3 Entfernen der Depositionsschicht von der Templatoberfläche

Wie bereits im experimentellen Teil dieser Arbeit, speziell in *Abschnitt 3.3.1* und *3.3.2* erwähnt, wurde die Templatoberfläche unter Verwendung von transparentem Klebeband vom Templat abgelöst. Hierbei wurde die intensivere Adhäsion des Klebebands zur Metalloxidschicht gegenüber der geringeren Haftung der Metalloxidschicht auf dem Templat genutzt.

Abbildung 4-18 zeigt eine HREM-Aufnahme einer vom Templat abgenommenen Oberflächenbeschichtung, hier Zinkoxid, mit der vormals dem Templat zugewandten Seite. In statistischer Verteilung sind kreisförmige Materialausbrüche in der entfernten Schicht zu erkennen, welche einen Durchmesser von etwa 200 nm aufweisen.

Diese Durchmesser entsprechen den Abmessungen der in dem Templat abgeschiedenen Zinkoxid-Röhren. An Stelle dieser „Poren“ existierte zuvor die Kontaktfläche Röhre/Templatoberfläche. In den durch (a) gekennzeichneten Bereichen zeigen sich vereinzelt Rückstände von Röhren, welche nicht am Röhrenende von der Templatoberfläche getrennt wurden. Die Ursache hierfür kann u. a. eine durch inhomogene Wandausbildung destabilisierte Röhrenwandung sein.

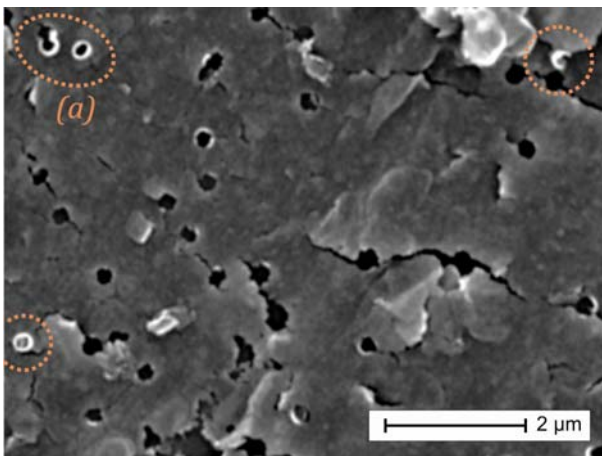


Abbildung 4-18
HREM-Aufnahme einer vom Polymer-Templat mittels Tesafilm abgenommenen Zinkoxidschicht. Die Abbildung zeigt die dem Templat zugewandte Seite mit kreisförmigen Ausbrüchen von etwa 200 nm Durchmesser, welche der Position der Röhrenenden entsprechen.

4.3.4 Fazit

Neben verschiedenen untersuchten DMAB-Stoffmengenkonzentrationen zeigte sich die Verwendung von DMAB mit $c = 0,05 \text{ mol/L}$ als die zielführende Konzentration zum Erhalt von Zinkoxidröhren. Mit unterschiedlicher Konzentration an Reduktionsmittel, wurde der ideale pH -Wert des Abscheidebads im Bereich von $pH = 6-8$ ermittelt und mit Bedacht des möglichst geringen Aufwands zur Herstellung der Röhren bei $pH = 7$ definiert. Die Temperatur zeigt in Bezug auf die Abscheiderate einen linearen Einfluss, sofern die Parameter pH -Wert und DMAB-Konzentration unverändert bleiben. Im Bereich von $T = 3^\circ\text{C}$ bis $T = 20^\circ\text{C}$ konnten im Rahmen der Untersuchungen Röhren mit homogener Wandausbildung und geschlossener Oberfläche hergestellt werden, wobei sich bei $T = 3^\circ\text{C}$ eine Abscheiderate von 1 nm/min ergab.

4.4 CHARAKTERISIERUNG HERGESTELLTER METALLOXIDISCHER NANORÖHREN

4.4.1 Zinkoxid-Nanoröhren (ZNTs)

4.4.1.1 Visuelle Beurteilung

Die HREM-Aufnahmen der *Abbildungen 4-19.a-c* zeigen die mittels der in *Abschnitt 3.2* beschriebenen Präparationsschritte hergestellten Zinkoxidröhren, welche aus dem Polymer-Templat herausgelöst wurden. Erwartungsgemäß besitzen die in *Abbildung 4-19.a-b* als Bulkmenge erhaltenen Nanoröhrenfragmente offene Enden.

Die mittlere Länge der abgebildeten Fragmente beträgt etwa ein bis zwei Mikrometer, so dass in Anbetracht der verwendeten Templatdicke von $30 \mu\text{m}$ davon auszugehen ist, dass einige dieser Fragmente ihren Ursprung aus den mittleren Bereichen erzeugter Röhren finden.

Demnach ergibt sich die Schlussfolgerung, dass ein Großteil der abgeschiedenen Strukturen über eine Gesamtlänge von $30 \mu\text{m}$ als Röhren abgeschieden wurden. Lediglich in der in *Abbildung 4-19.a* gezeigten Bulkmenge konnte einmalig ein verschlossenes Röhrende aufgefunden werden.

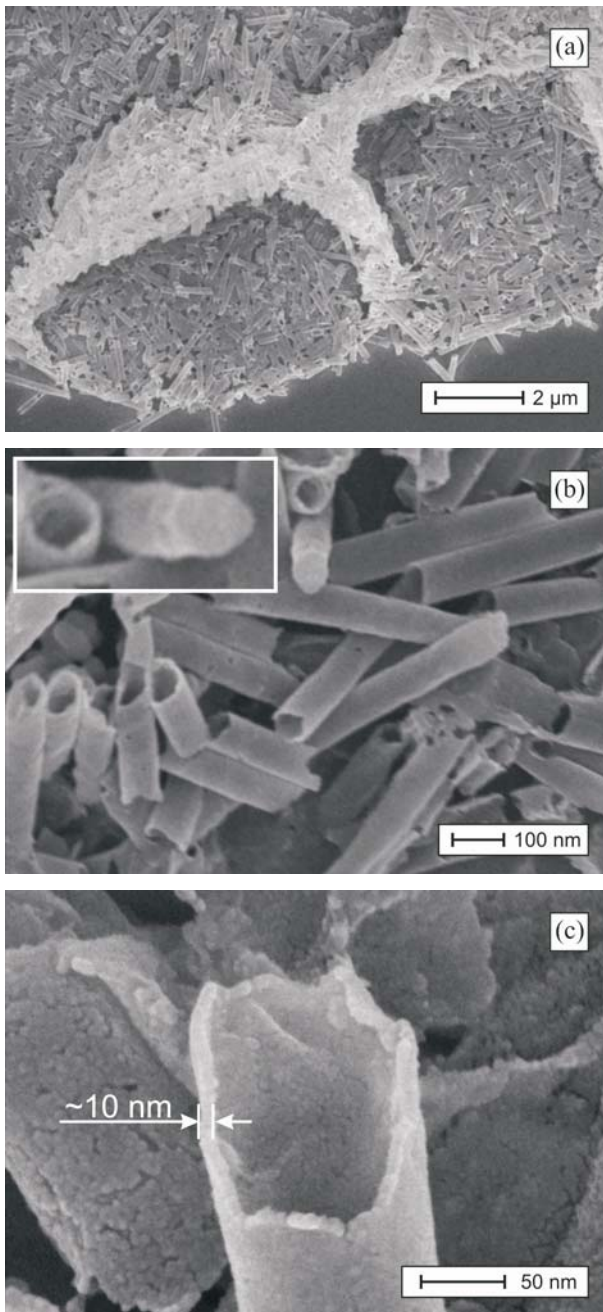


Abbildung 4-19

HREM-Aufnahme hergestellter Zinkoxidröhren mit einem Durchmesser von ca. 100 nm; **(a)** Aufnahme einer Bulkmenge von Zinkoxid-Nanoröhren; **(b)** Röhrenfragmente mit offenen Enden sowie einer verschlossenen Röhre, welche im Bildeinsatz maßstabslos vergrößert dargestellt ist; **(c)** Detailaufnahme einer Zinkoxid-Nanoröhre mit einer Wandstärke von etwa 10 nm bei etwa 100 nm Durchmesser

Der äußere Durchmesser der in *Abbildung 4-19.c* dargestellten Röhre beträgt etwa 100 nm und steht in guter Relation zu dem für diese Abscheidung hergestellten Templat. Unter Verwendung hochauflösender Elektronenmikroskopie konnte die Oberfläche dieser Röhre als unporös und eben betrachtet werden.

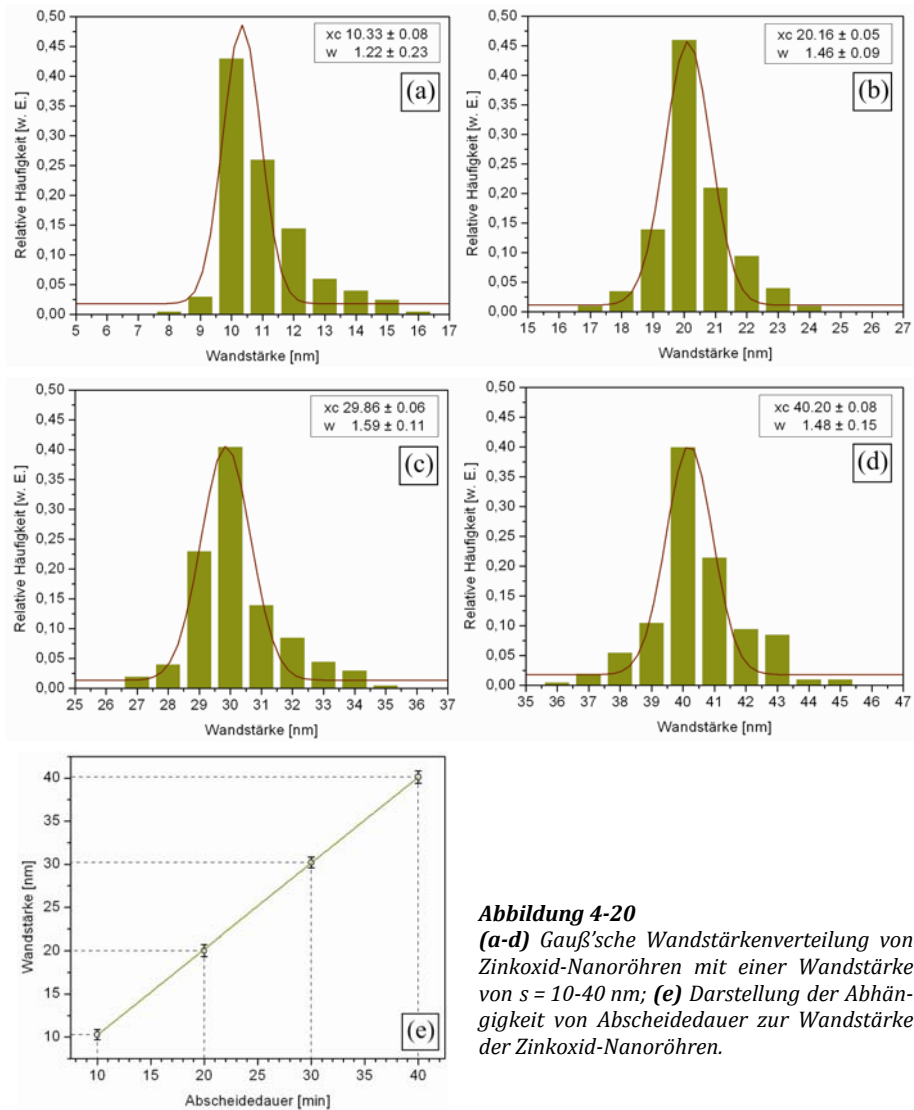
Die zu erkennende leichte Oberflächenstruktur der Röhren basieren auf einer aufgedampften Goldschicht von wenigen Nanometern. Diese war unerlässlich, um die aufgrund der halbleitenden Eigenschaften des Zinkoxids auftretenden Aufladungseffekte während der Elektronenmikroskopie zu verhindern. Im später folgenden *Abschnitt 4.7* dieser Arbeit, wurden nach demselben Verfahren hergestellte ZnO-Röhren mit einem elektrisch leitenden Pt-Kern versehen, deren Oberfläche dadurch ohne Goldschicht begutachtet werden konnte. Zur Ansicht der unbehandelten Röhrenoberfläche wird daher auf die *Abbildungen 4-46* und *4-47* verwiesen.

Die in *Abbildung 4-19.c* dargestellte Bruchfläche der Röhre erlaubt die Vermessung der Röhrenwandstärke, welche zu etwa 10 nm bestimmt wurde. Nach den Arbeiten von Senger et al. und Gu et al. [199, 200] beträgt der Bohr'sche-Radius von Zinkoxid $r = 2,34$ nm, wonach die Wandstärke der erzeugten Röhren etwa dem 4-5-fachen des Bohr'schen-Radius entsprechen.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte nur an vereinzelten Röhrenfragmenten eine Wandstärke knapp unterhalb $s = 10$ nm nachgewiesen werden. Letztlich wurde daher die mit dem angewandten Verfahren minimal erzielbare Wandstärke zum Erhalt von Röhren mit einer Länge im Mikrometer-Bereich bei etwa 10 nm definiert. Die erhaltene Wandstärke der Röhren ist im betrachteten Bereich im Mittel linear abhängig von der Verweildauer des Templats im Abscheidebad. Bei kurzen Abscheidezeiten werden Röhrenstrukturen erzeugt. Während eine verlängerte Abscheidedauer, welche über die aus *Gleichung 4.1* als maximal ermittelte Abscheidedauer hinausgeht, die Hohlkörperstruktur der Röhren durch partielle Verschlüsse zerstört.

4.4.1.2 Reproduzierbarkeit des Herstellungsverfahrens

Die Reproduzierbarkeit der Abscheidungen und somit der Wandstärken der erzeugten Röhren in einem geätzten Polykarbonat-Templat wurde durch eine Vermessung einer größeren Anzahl von Röhrenfragmenten, hergestellt bei

**Abbildung 4-20**

(a-d) Gauß'sche Wandstärkenverteilung von Zinkoxid-Nanoröhren mit einer Wandstärke von $s = 10-40$ nm; (e) Darstellung der Abhängigkeit von Abscheidendauer zur Wandstärke der Zinkoxid-Nanoröhren.

unterschiedlicher Depositionsdauer, detailliert untersucht. Um die notwendigen Informationen zur Beschreibung der Reproduzierbarkeit des Verfahrens zu erhalten, wurden vier Template mit Poren unterschiedlichen Durchmessers mit einer intendierten Wandstärke von $s = 10, 20, 30$ und 40 nm präpariert. Die erzeugten Röhren wurden aus dem Templat befreit und analog den Abbil-

dungen 4-19.a-b als Bulkmaterial einer HREM-Visualisierung unterzogen. Die Bulkproben wurden visuell auf Röhrenfragmente hin untersucht, welche durch ihre Position, Ausrichtung und die Art ihrer Bruchfläche, ähnlich *Abbildung 4-19.c*, geeignet waren, um deren Wandstärke zu vermessen. Die Röhrenfragmente wurden an etwa 150 bis 200 Bruchstellen vermessen, um eine möglichst exakte Aussage über die durchschnittliche Röhrenwandstärke mittels einer Gauß'schen Verteilung zu erhalten.

Im Ergebnis ist das Maximum der Gauß'schen Verteilung (x_c) der intendierten Wandstärke nahezu gleich der tatsächlich produzierten Wandstärke der jeweiligen Proben, dargestellt durch die Verteilungsdiagramme in den *Abbildungen 4-20.a-d*. Aus den 2-Sigma-Werten (w) der jeweiligen Verteilungskurve wurden die Fehlerbalken der zugehörigen Wandstärke berechnet und entsprechend der Depositionszeit in *Abbildung 4-20.e* grafisch dargestellt.

Werden die Wandstärken am Beispiel der 10 nm dicken Wandungen betrachtet, ergibt sich in mittlerer Verteilung eine erzielte Wandstärke von $s = 10,33$ nm mit einer Genauigkeit von $\pm 0,61$ nm. Als Resultat zeigt sich, dass die in *Abbildung 4-19* dargestellten und mit dem im vorherigen Teil dieser Arbeit entwickelten Verfahren hergestellten Zinkoxidröhren mit definierter Wandstärke in hoher Präzision hergestellt werden können.

4.4.1.3 Chemisch physikalische Untersuchungen

Die Untersuchung der aus dem Templat separierten Bulk-ZNTs mittels EDX, dargestellt in *Abbildung 4-21.a*, zeigt Intensitätsmaxima korrespondierend zu den Elementen Gold, Zink und Sauerstoff. Die beiden letztgenannten Elemente bestätigen die charakteristische Zusammensetzung von Zinkoxid und somit die Existenz von ZNTs. Der aus dem EDX-Spektrum zu entnehmende Goldanteil ist auf den oberflächenbeschichteten Silizium-Wafer zurückzuführen, auf welchem die Nanoröhren zur besseren Handhabung positioniert wurden.

Das Raman-Spektrum der gewonnenen ZNTs ist in *Abbildung 4-21.b* dargestellt. Bei dieser Untersuchung betrug die anregende Wellenlänge $\lambda = 633$ nm mit einer Strahlungsleistung des Lasers von $P = 8$ mW in einem Anregungsradius von $r = 0,75$ μm . Sowohl die Frequenz als auch die Symmetrie der fundamentalen aktiven Raman-Phononenschwingung der hergestellten ZNTs sind gleich der

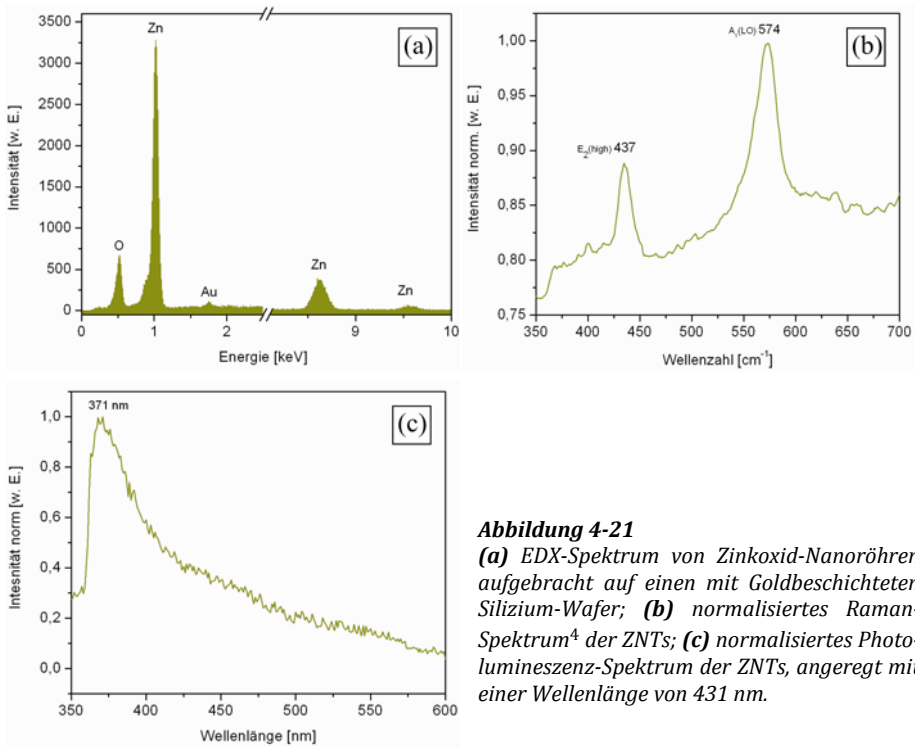


Abbildung 4-21

(a) EDX-Spektrum von Zinkoxid-Nanoröhren aufgebracht auf einen mit Goldbeschichteten Silizium-Wafer; **(b)** normalisiertes Raman-Spektrum⁴ der ZNTs; **(c)** normalisiertes Photolumineszenz-Spektrum der ZNTs, angeregt mit einer Wellenlänge von 431 nm.

Phononenschwingungen E_2 (high) 437 cm^{-1} und E_1 (LO) 574 cm^{-1} , welche bereits in früheren Arbeiten für Zinkoxid kommuniziert wurden [201-203].

Abbildung 4-21.c legt das Fluoreszenzverhalten der hergestellten ZNTs als Bulkmaterial dar. Die in der Untersuchung zur Anregung verwendete Wellenlänge betrug $\lambda = 431$ nm. Das Fluoreszenzspektrum zeigt eine starke UV-Emission mit einem Maximum bei $\lambda = 371$ nm und entspricht damit bereits zuvor publizierten Emissionsparametern [204, 205], wodurch erneut die Anwesenheit von Zinkoxid bestätigt wurde.

Weiterhin wurde die Zusammensetzung der ZNTs unter Verwendung der XPS bestimmt. Das aus den Untersuchungen resultierende Übersichtsspektrum ist in Abbildung 4-22.a indiziert dargestellt. Die stärksten Intensitäten des Übersichts-

⁴ An dieser Stelle besten Dank an Emanuel Ionescu für die Unterstützung bei den gemeinsamen Raman-Messungen.

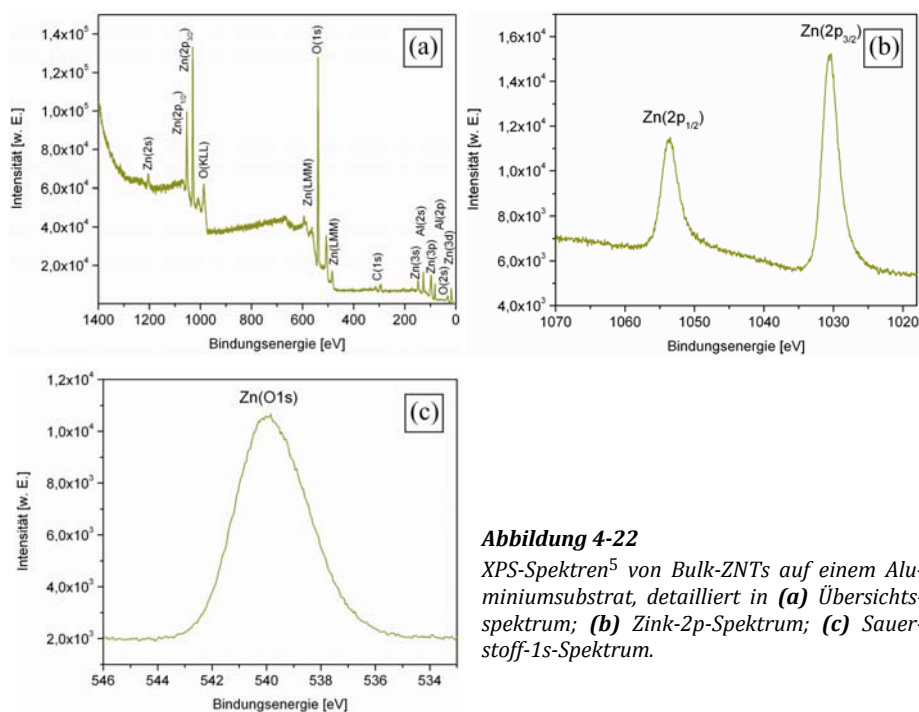


Abbildung 4-22

XPS-Spektren⁵ von Bulk-ZNTs auf einem Aluminiumsubstrat, detailliert in (a) Übersichts-Spektrum; (b) Zink-2p-Spektrum; (c) Sauerstoff-1s-Spektrum.

spektrums bei Energien von 540 eV, 1032 eV und 1053 eV wurden jeweils durch zusätzliche Spektren, dargestellt in den *Abbildungen 4-22.b-c*, detaillierter untersucht. Die Intensitäten entsprechen den Sauerstoff-(1s)-, Zink-(2p_{1/2})-, und Zink-(2p_{3/2})-Bindungsenergien [206].

Die bei etwa 294 eV auftretende Intensitätserhöhung kann der Kohlenstoff-(1s)-Bindungsenergie zugeordnet werden [206]. Die geringe Intensität zeigt einen niedrigen Kohlenstoffanteil auf der Probenoberfläche, woraus auf eine effektive und weitreichende Entfernung des Polymer-Templats geschlossen werden konnte. Da die Probe mit organischen Lösungsmitteln bearbeitet und an Luft präpariert wurde, besteht nicht zwangsläufig die Notwendigkeit, dass der Kohlenstoff aus Templatrückständen resultiert. Es ist denkbar, dass die Probe vollständig vom Templat befreit wurde, jedoch geringe Mengen Kohlenstoff aus

⁵ Mein Dank gilt an dieser Stelle Herrn Ganhua Fu für die Einweisung und Unterstützung bei den XPS Messungen für diese Arbeit.

Luft und Lösungsmittel an der Probenoberfläche adsorbierten. Bei einem Vergleich der Bindungsenergien, dargestellt in den *Diagrammen 4-22.b-c*, mit aus der Literatur bekannten Werten [207], zeigte sich eine Verschiebung der Bindungsenergien um etwa 10 eV. Aus den zuvor genannten Untersuchungen konnte zusammen mit den XPS-Spektren trotz deren Verschiebung eindeutig Zinkoxid identifiziert werden. Der Ursprung der Verschiebung der Bindungsenergien ist in dem elektrisch isolierenden Verhalten des Zinkoxids und der erhöhten ZnO-Schichtdicke durch die auf dem Probenträger vorliegende Bulkan Sammlung der Röhren begründet.

4.4.2 Titandioxid-Nanoröhren (TiNTs)

4.4.2.1 Visuelle Beurteilung

In den *Abbildungen 4-23.a-c* werden HREM-Aufnahmen der aus dem Templat als Bulkmaterial gewonnenen Nanoröhren präsentiert. Aus den *Abbildungen 4-23.a-b* ist die Vielzahl an hergestellten Röhren zu ersehen, welche sich bei erhöhter Vergrößerung als beidseitig offen darstellen.

Obgleich die Röhren in einem 30 μm dicken Templat abgeschieden wurden, können diese lediglich in Fragmenten mit einer Länge von ein bis zwei Mikrometern separiert werden. Die Hintergründe, welche zu diesen Fragmenten führen, wurden zu einem späteren Zeitpunkt dieser Arbeit untersucht und werden in *Abschnitt 4.6* eingehend diskutiert. Ausgehend von der Länge der vorliegenden Bruchstücke kann geschlossen werden, dass eine beschichtete Templatpore etwa 15 bis 30 Fragmente hervorbringt. Aufgrund deren offener Enden kann im Ganzen von einer unverschlossene Röhrenstruktur innerhalb einer 30 μm langen Pore ausgegangen werden.

Aus der in *Abbildung 4-23.c* dargestellten Detailaufnahme eines Teilbereichs einer einzelnen Titandioxid-Nanoröhre können deren äußerer Durchmesser mit $d \approx 75 \text{ nm}$ sowie deren Wandstärke mit etwa $s = 10 \text{ nm}$ vermessen werden. Zudem ist der Aufnahme eine homogen geschlossene Oberfläche der Röhre zu entnehmen. Trotz der in Relation zum Durchmesser dünnen Röhrenwandung erscheint die Wandstruktur als ausreichend tragfähig, so dass eine zylindrische Röhrenform nach dem Entfernen des Templats bestehen bleibt.

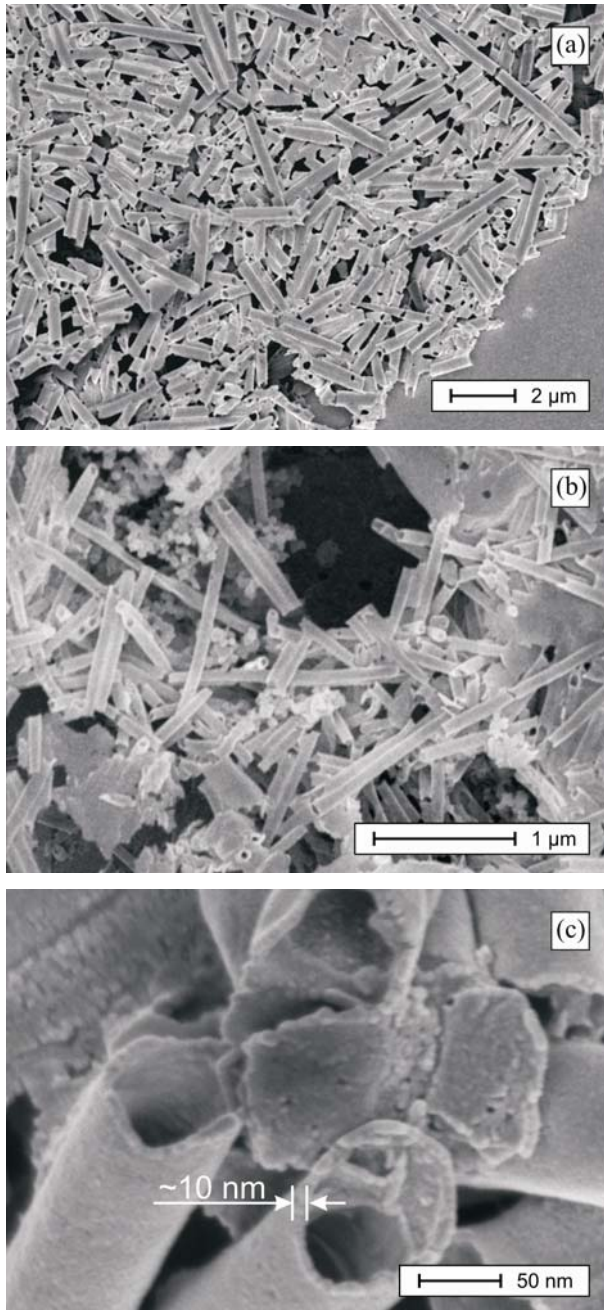


Abbildung 4-23

HREM-Aufnahme hergestellter Titandioxidröhren mit einem Durchmesser von $d \approx 75$ nm; **(a)** Aufnahme einer Bulkmenge von Titandioxid-Nanoröhre; **(b)** Röhrenmatrix in vergrößerter Darstellung; **(c)** Detailaufnahme von Titandioxid-Nanoröhren mit offenen Enden sowie einer Wandstärke von etwa $s = 10$ nm und $d = 75$ nm Durchmesser.

4.4.2.2 Reproduzierbarkeit des Herstellungsverfahrens

Zum Erhalt aussagefähiger Informationen zur Reproduzierbarkeit des angewandten Verfahrens in Verbindung mit der Herstellung von TiNTs wurde die Ausbildung der Röhrenwandstärke an den Enden einzelner Röhrenfragmente vermessen. Mittels den jeweils definiert hergestellten Wandstärken von $s = 10$,

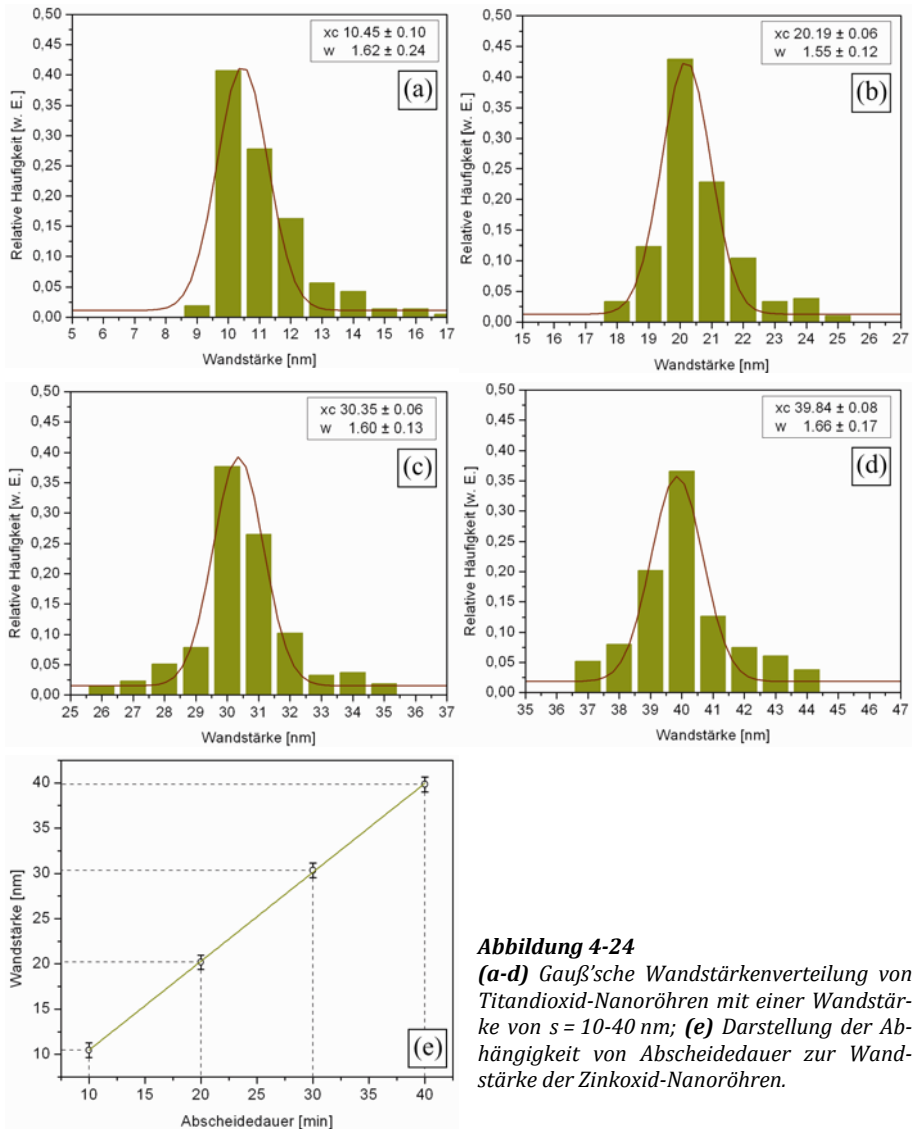


Abbildung 4-24

(a-d) Gauß'sche Wandstärkenverteilung von Titandioxid-Nanoröhren mit einer Wandstärke von $s = 10\text{--}40\text{ nm}$; **(e)** Darstellung der Abhängigkeit von Abscheidedauer zur Wandstärke der Zinkoxid-Nanoröhren.

20, 30 und 40 nm wurden durch Vermessung von etwa 150-200 Röhrenfragmenten wandstärkenspezifische Häufigkeitsverteilungen erstellt.

Die entsprechenden Gauß'schen Verteilungen der Wandstärken sind in den *Abbildungen 4-24.a-d* mit ansteigender Wandstärke dargestellt. Im Ergebnis zeigt sich das Maximum der Gauß'schen Verteilung (x_c) der erhaltenen Wandstärken entsprechend der zuvor beabsichtigten Wandstärken von $s = 10-40$ nm. Die aus den Gauß'schen Verteilungen im Mittel erhaltenen Wandstärken wurden in Abhängigkeit zur Abscheidedauer gemäß *Abbildungen 4-24.e* aufgetragen. Die errechneten 2-Sigma-Werte (w) stellen den Abweichungsbereich der jeweiligen Wandstärken dar und werden durch die Fehlerbalken beschrieben.

Mit der angewandten Methode konnte eine anfänglich angestrebte TiO_2 -Wandstärke von $s = 10$ nm in Form einer Wandausbildung mit einer effektiven Dicke von $s = 10,45$ nm und einer Reproduzierbarkeit von $\pm 0,81$ nm erzielt werden.

4.4.2.3 Chemisch physikalische Untersuchungen

Eine erste Bestätigung der erfolgreichen Synthese von Titandioxid wird durch die Ermittlung der in den Nanoröhren vorhandenen Elemente basierend auf einem in *Abbildung 4-25.a* dargestellten EDX-Spektrum ermöglicht.

Entsprechend beabsichtigter Nanoröhren aus Titandioxid, zeigt das EDX-Spektrum mit den Elementen Sauerstoff und Titan übereinstimmende Intensitäten. Zusätzlich kann das Element Silizium als Probenbestandteil nachgewiesen werden. Das Silizium entstammt dem als Probenträger verwendeten Silizium-Wafer. Ausgehend von dem EDX-Spektrum entspricht die elementare Beschaffenheit der Probe der erwarteten Zusammensetzung hergestellter TiNTs.

Ein aus den Proben generiertes Raman-Spektrum wird durch *Abbildung 4-25.b* dokumentiert. Die Probe wurde mit einer Laserleistung von $P = 8$ mW und einer Wellenlänge von $\lambda = 488$ nm über einen Durchmesser von $d = 1,5$ μm angeregt. Die aus der Messung resultierenden Wellenzahlen sowie die Symmetrie der Raman-Schwingungen entsprechen den von Ohsaka et al. ermittelten – sechs erlaubten – Schwingungen ($1 A_{1g} + 2 B_{1g} + 3 E_g$) [208]. Das Raman-Spektrum der *Abbildung 4-25.b* enthält fünf Schwingungen bei E_g 143 cm^{-1} , E_g 197 cm^{-1} ,

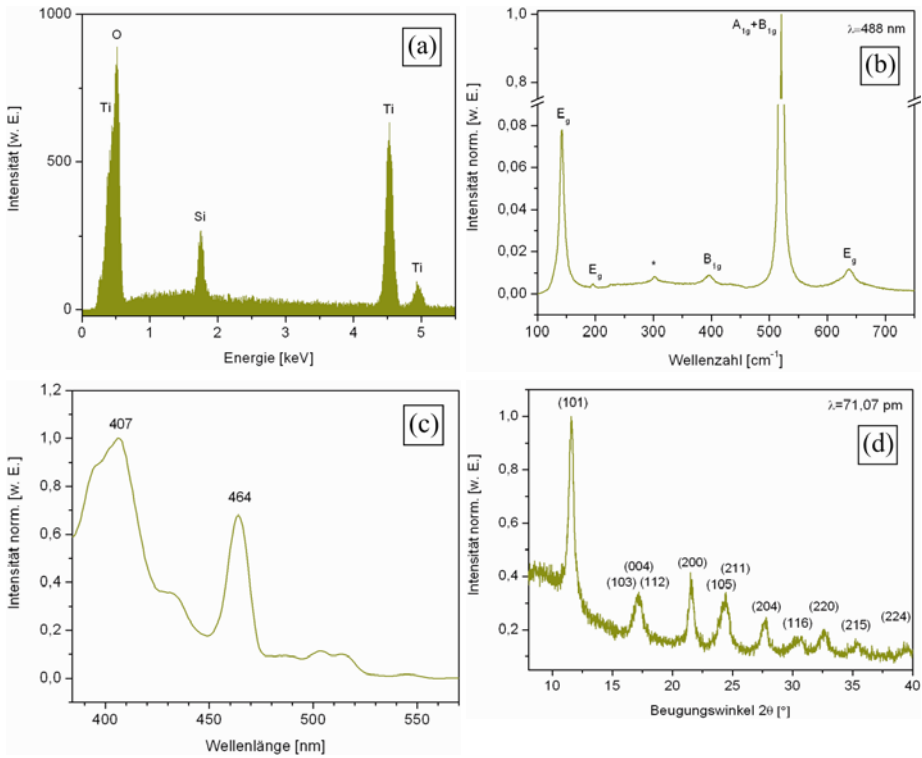


Abbildung 4-25 (a) EDX-Spektrum von Titandioxid-Nanoröhren aufgebracht auf einen mit Gold beschichteten Silizium-Wafer; (b) normalisiertes Raman-Spektrum der TiNTs; (c) normalisiertes Photolumineszenz-Spektrum der TiNTs, angeregt mit einer Wellenlänge von 310 nm; (d) Röntgendiffraktogramm der TiNTs vorliegend in der Anatas-Modifikation, erstellt unter Verwendung von Mo-K α -Strahlung.

B_{1g} 397 cm⁻¹, A_{1g}+B_{1g} 520 cm⁻¹ sowie E_g 573 cm⁻¹. Zusätzlich wird eine durch * markierte Schwingung bei 302 cm⁻¹ ermittelt, welche nach Oshaka et al. nicht exakt der B_{1g} Schwingung zugeordnet werden kann. Die in guter Übereinstimmung mit dem zuvor durch Oshaka et al. für TiO₂ ermittelten Raman-Spektrum erhaltenen Messwerte bestätigen die erfolgreiche Synthese von Titandioxid-Nanoröhren [208].

Das Photolumineszenzverhalten der erzeugten Titandioxid-Nanoröhren ist in *Abbildung 4-25.c* dargestellt. Das Fluoreszenzspektrum wurde bei Raumtemperatur mit einer Anregungswellenlänge von $\lambda = 310$ nm erstellt und zeigt zwei ausgeprägte UV-Emissionen bei $\lambda = 407$ nm und $\lambda = 464$ nm. Die beiden Emissionsbereiche wurden zuvor durch Fang et al. [209] als für die Anatas-

Modifikation spezifische Emissionen charakterisiert, woraus zum einen die erfolgreiche Synthese von TiNTs bestätigt und zum anderen ein Hinweis auf erhaltene Anatas-Nanoröhren gegeben wird.

Unter Verwendung von Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 71,07$ pm) wurde das in *Abbildung 4-25.d* gezeigte Röntgendiffraktogramm der TiNTs aufgenommen. Zum Erhalt aussagekräftiger Reflexe wurden für die Erstellung des Diffraktogramms Nanoröhren aus 20 Templaten verwendet, da die Röhren eines einzelnen Templates nicht ausreichende Intensitäten generierten, um Reflexlagen zuzuordnen zu können. Das erhaltene Diffraktogramm wurde mit Bestandsdaten der ICDD-Datenbank verglichen [210].

Deutlich ausgeprägt ist der für die Anatas-Modifikation charakteristische Reflex (101) bei $2\theta = 11,5^\circ$. Im Bereich der Beugungswinkel von $2\theta = 16-18^\circ$ ergeben sich aus der ungetemperten Probe breite Reflexe, wie dies für Nanokristallite charakteristisch ist, so dass aus diesen keine exakten Reflexlagen entnommen werden können. Gemäß [210] können diesem 2θ -Bereich die Reflexe (103), (004) und (112) zugeordnet werden.

Eine ebenfalls breite Ausbildung im Bereich von $2\theta = 24-25^\circ$ entspricht nach [210] den Reflexen (105) und (211). Weitere aus [210] für Anatas bekannten Reflexe können trotz deren Verbreiterung bis zu einem Beugungswinkel von $2\theta = 40^\circ$ eindeutig zugewiesen werden und sind entsprechend in *Abbildung 4-25.d* indiziert. Sämtliche Reflexe sind in guter Übereinstimmung mit den Standard-Diffraktogrammen der ICDD-Datenbank, wodurch die TiO₂-Röhren zuverlässig als Nanoröhren der Anatas-Modifikation identifiziert werden können.

Während sich alle anderen in dieser Arbeit abgeschiedenen Metalloxide im ungetemperten Zustand als röntgenamorph erwiesen, konnten den erzeugten TiO₂-Nanoröhren Reflexe zugeordnet werden. Eine Erklärung für dieses abweichende Verhalten findet sich in zuvor publizierten Arbeiten, wonach eine Amorph/Anatas-Phasentransformation in wässrigem Umfeld bereits bei Raumtemperatur einsetzen kann [211, 212]. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wurde daher das Umwandlungsverhalten zu Rutil ausgehend von der Anatas-Modifikation der Nanoröhren unter Temperatureinfluss untersucht. Die Resultate werden in *Abschnitt 6.1* eingehender diskutiert.

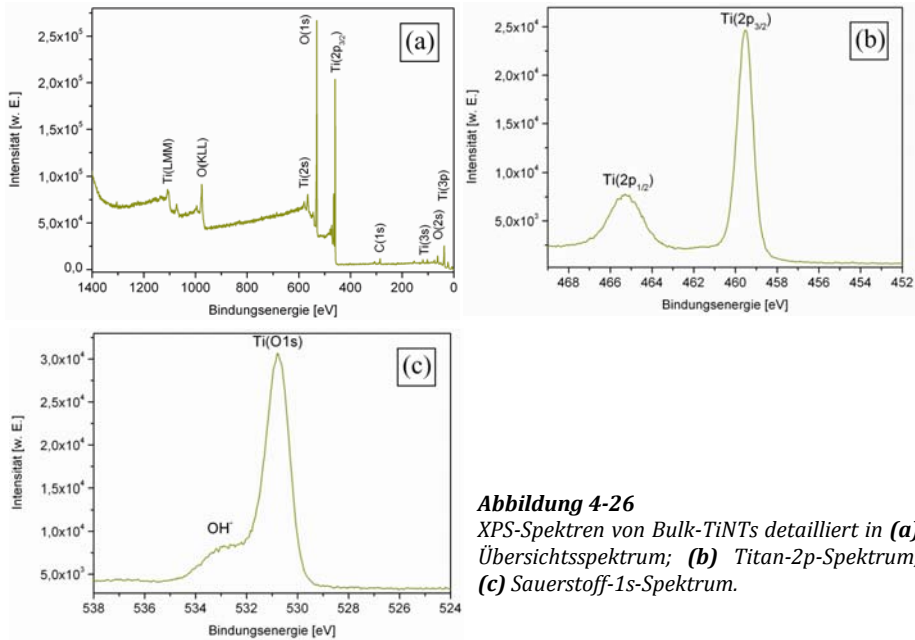


Abbildung 4-26

XPS-Spektren von Bulk-TiNTs detailliert in (a) Übersichtsspektrum; (b) Titan-2p-Spektrum; (c) Sauerstoff-1s-Spektrum.

Zusätzlich zu den vorangegangenen Analysen wurden die TiNTs mittels XPS hinsichtlich ihrer Zusammensetzung untersucht. Ein von den Nanoröhren erstelltes Übersichtsspektrum ist in *Abbildung 30.a* dargestellt. Die in diesem Spektrum dominierenden Intensitäten von Titan und Sauerstoff wurden durch gesonderte XPS-Messungen detaillierter untersucht. Die Resultate der Ti-(2p)- und O-(1s)-Kernniveauspektren sind in *Abbildung 4-26.b-c* dokumentiert. Hieraus ermittelte Bindungsenergien von 530,8 eV, 464,6 eV und 459,5 eV können den Bindungsenergien von O-(1s), Ti-(2p_{1/2}) sowie Ti-(2p_{3/2}) des TiO₂ zugeordnet werden [206].

Ein Vergleich der gemessenen Bindungsenergien mit Literaturdaten zeigt eine gute Übereinstimmung der hergestellten Nanoröhren mit stöchiometrischem TiO₂ [213, 214]. Zusätzlich stimmen die Spektren mit den aus den Arbeiten von Silversmit et al. [215] und Hua et al. [216] bekannten Bindungsenergien für Anatas TiO₂ überein.

4.4.3 Indium-Zinnoxid-Nanoröhren (ITO-NTs)

4.4.3.1 Visuelle Beurteilung

Analog zu den bereits beschriebenen metalloxidischen Nanoröhren wurden auch die Indium-Zinnoxid-Nanoröhren (ITO-NTs) einer visuellen Begutachtung unter Verwendung eines hochauflösenden Elektronenmikroskops (HREM) unterzogen. Die aus dem Templat separierten Röhren standen als Bulkmaterial in Form von etwa 1 μm langen Segmenten, gemäß *Abbildung 4-27.a-c*, für die Untersuchungen zur Verfügung.

Die große Anzahl der generierten Röhren wird durch *Abbildung 4-27.a* wiedergegeben, welche die Ansammlung der Röhren über eine größere Fläche demonstriert. Sämtliche in *Abbildung 4-27.a* dargestellten Röhrensegmente zeigen über den gesamten begutachteten Bereich eine zylindrische Röhrenstruktur mit unverschlossenen Enden.

Bei detaillierter Betrachtung einer einzelnen ITO-Nanoröhre, dargestellt in *Abbildung 4-27.c*, können dieser ein Röhrenaußendurchmesser von etwa 75 nm und eine Wandstärke von etwa 10 nm entnommen werden. Weiterhin können Aussagen über die Oberflächenbeschaffenheit und Porosität getroffen werden. Die in der vorliegenden Aufnahme gezeigte ITO-Nanoröhre weist eine homogene und glatte Oberflächenstruktur ohne visuell erkennbare Poren oder anderweitige Fehlstellen auf.

Die Ausbildung der Röhrenwandstärke verhält sich linear zu der Abscheidendauer unter Anwendung der in *Abschnitt 4.3.2* ermittelten Badparameter. Diese Parameter ermöglichen die Präparation von Nanoröhren mit definierter Wandstärke. Bei Abscheidungen, welche Wandstärken von weniger als 10 nm hervorbringen sollten, erwiesen sich die Röhren als unzureichend stabil.

Abscheidungen mit einer Wandstärke von mehr als 40 nm wurden nicht getätigt, da hierfür keine Erfordernis ersichtlich war und zudem mit steigender Wandstärke und stets geringerem Innendurchmesser die Röhren an willkürlicher Stelle zum Verschließen neigen, wodurch eine homogene Röhrenausbildung unterbunden wird.

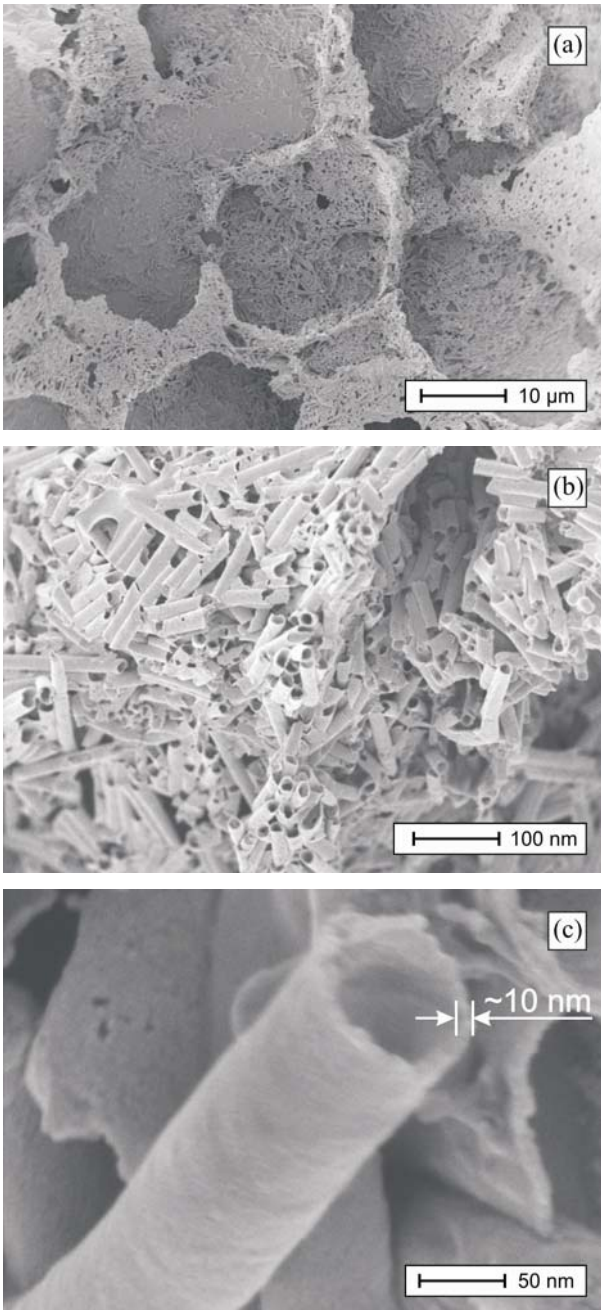


Abbildung 4-27

HREM-Aufnahme hergestellter Indium-Zinnoxid-Nanoröhren mit einem Durchmesser von ca. 70-80 nm; **(a)** Aufnahme einer Bulkmenge von ITO-Nanoröhren mit einer Länge von wenigen µm; **(b)** Röhrenmatrix in vergrößerter Darstellung; **(c)** Detailaufnahme einer ITO-Nanoröhre mit einer Wandstärke von $s \approx 10$ nm und einem Durchmesser von $d \approx 70$ nm.

4.4.3.2 Reproduzierbarkeit des Herstellungsverfahrens

Insgesamt vier Template wurden mit Röhrenwandstärken von $s = 10$ bis $s = 40$ nm mit jeweils 10 nm dickerer Schicht versehen. Zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit der Röhrenausbildung wurden aus der erhaltenen Röhrenmenge etwa 150-200 Röhrenfragmente anhand ihrer HREM-Visualisierung ähnlich *Abbildung 4-27.c* vermessen.

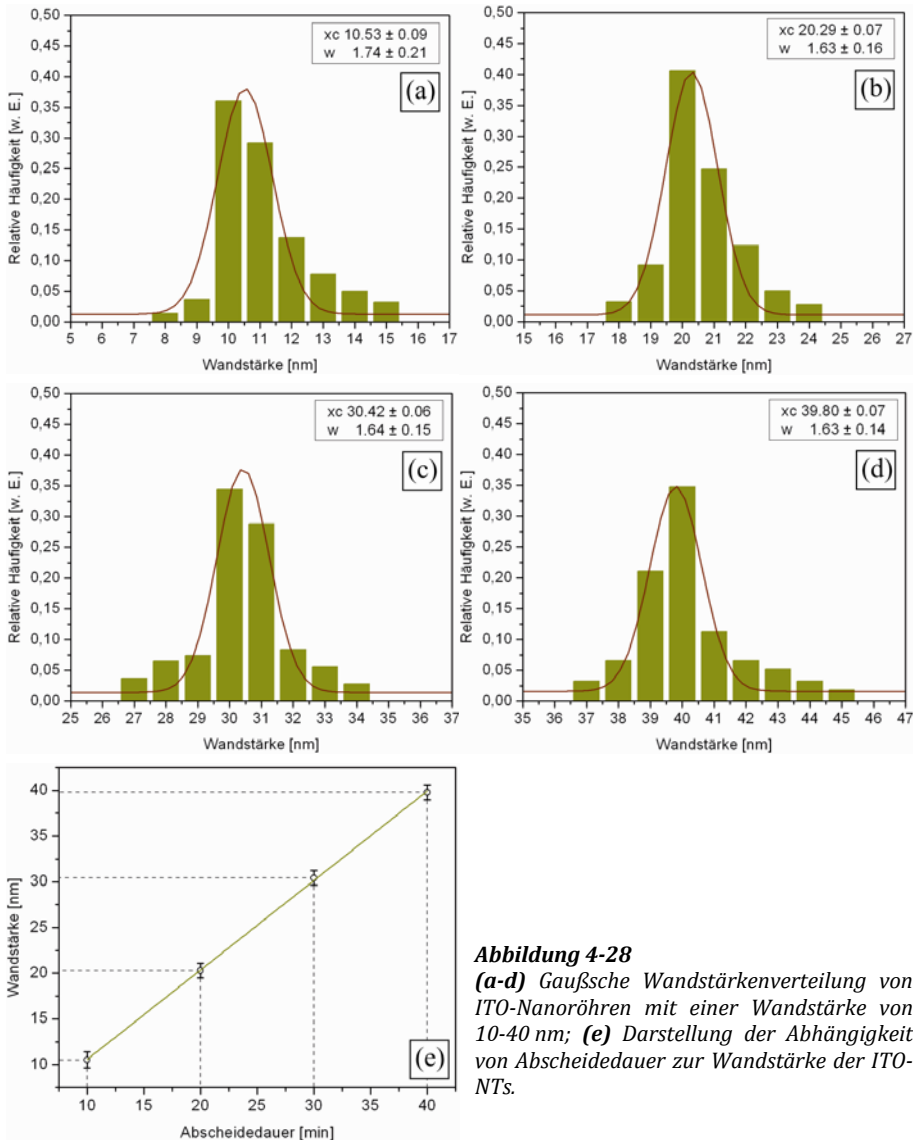


Abbildung 4-28

(a-d) Gaußsche Wandstärkenverteilung von ITO-Nanoröhren mit einer Wandstärke von 10-40 nm; (e) Darstellung der Abhängigkeit von Abscheidedauer zur Wandstärke der ITO-NTs.

Im Ergebnis wurden die gemessenen Röhrenwandstärken aus den jeweiligen Templaten durch Darstellung separater Gauß'scher Verteilungen gemäß den *Abbildungen 4-28.a-d* ausgewertet. Das aus den Gauß'schen Verteilungen erhaltene Maximum (x_c) bildet die tatsächlich erhaltene mittlere Wandstärke ab und folgt zuverlässig den beabsichtigten Dimensionen.

Die durch x_c dargestellten Wandstärken wurden in *Abbildung 4-28.e* entsprechend der Verweildauer im Abscheidebad aufgetragen. Die in diesem Diagramm verwendeten Fehlerbalken der einzelnen Wandstärken resultieren aus den errechneten 2-Sigma-Werten (w) der Gauß'schen Verteilungen aus den *Abbildungen 4-28.a-d*.

Somit ergibt die Herstellung von ITO-Nanoröhren mit einer angedachten Wandstärke von $s = 10$ nm eine real erhaltene Wandstärke von $s = 10,53$ nm mit einer Abweichung von $\pm 0,87$ nm.

4.4.3.3 Chemisch physikalische Untersuchungen

Die Untersuchung der elementaren Zusammensetzung hergestellter ITO-NTs mittels EDX, deren Resultate in *Abbildung 4-29.a* dargestellt sind, ergibt die in der Probe enthaltenen Elemente Indium, Zinn und Sauerstoff. Zudem zeigt sich ein geringer Anteil an Silizium, welcher jedoch aufgrund der Verwendung eines Silizium-Wafers als Probenträger nicht als Bestandteil der Nanoröhren gewertet wurde. Die Probenzusammensetzung lässt somit die Existenz von Indium- und Zinnoxid vermuten, kann jedoch ausschließlich mit EDX-Daten nicht zuverlässig als Indium-Zinnoxid identifiziert werden.

Die Frage, ob nun tatsächlich ein Mischoxid innerhalb der Röhrenstruktur erhalten wurde, konnte mittels dem in *Abbildung 4-29.b* gezeigten Raman-Spektrum exakter evaluiert werden. Die Raman-Untersuchung wurde mit einer Laserstrahlung von $\lambda = 514$ nm bei einer Strahlungsleistung von $P = 8$ mW über einen Durchmesserbereich von $d = 1,5$ μm an einer Bulkansammlung von Nanoröhren durchgeführt.

Bei der Untersuchung ergaben sich Raman-Schwingungen bei 136 cm^{-1} , 309 cm^{-1} , 367 cm^{-1} , 497 cm^{-1} und 632 cm^{-1} . Die erhaltenen Schwingungen entsprechen sowohl mit ihrer Position als auch mit der Symmetriebildung den

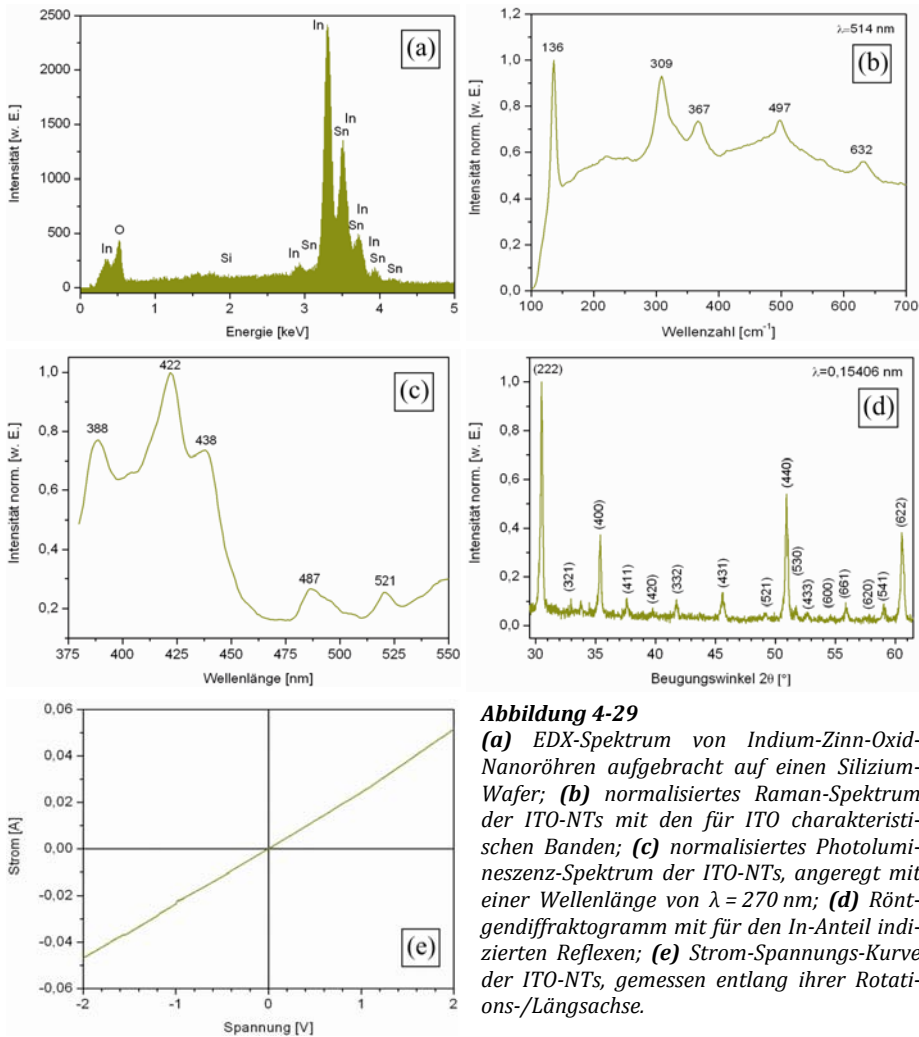


Abbildung 4-29

(a) EDX-Spektrum von Indium-Zinn-Oxid-Nanoröhren aufgebracht auf einen Silizium-Wafer; **(b)** normalisiertes Raman-Spektrum der ITO-NTs mit den für ITO charakteristischen Banden; **(c)** normalisiertes Photolumineszenz-Spektrum der ITO-NTs, angeregt mit einer Wellenlänge von $\lambda = 270 \text{ nm}$; **(d)** Röntgendiffraktogramm mit für den In-Anteil indizierten Reflexen; **(e)** Strom-Spannungs-Kurve der ITO-NTs, gemessen entlang ihrer Rotations-/Längsachse.

in der Literatur beschriebenen Raman-Schwingungen des Indium-Zinnoxids [217-219].

Zusätzlich zu EDX- und Raman-Untersuchungen, stellt auch die Fluoreszenz eine charakteristische Größe zur Identifizierung des vorliegenden Materials dar. Das ebenfalls aus der Ansammlung von Nanoröhren erhaltene Lumineszenzspektrum ist in *Abbildung 4-29.c* dargestellt. Die vom Templat separierten Röhren wurden mit einer Wellenlänge $\lambda = 270 \text{ nm}$ bei Raumtemperatur angeregt. Das Photolumineszenz-Spektrum zeigt starke Emissionen bei $\lambda = 388 \text{ nm}$,

422 nm, 438 nm, 487 nm und 521 nm. Die Wellenlängen dieser Emissionen wurden bereits zuvor durch Kundu et al. als für Indium-Zinnoxid charakteristische Emission beschrieben und bestätigen zusammen mit den zuvor durchgeführten Analysen die Existenz von ITO-NTs [220, 221].

Unter Verwendung des Powder-Diffraction-File-Datensatzes (PDF #01-089-4598) wurden die bei $T = 420$ K über die Dauer von $t = 60$ Minuten unter Luft-einfluss getemperten Röhren anhand des erhaltenen Diffraktogramms als Indium-Zinn-Oxid identifiziert. Neben der Auswertung des Diffraktogramms mittels der PDF-Datenbank [222] zeigt das Diffraktogramm gute Übereinstimmung mit den in der Literatur beschriebenen Diffraktogrammen [223-225]. *Abbildung 4-29.d* beinhaltet die indizierten Reflexe des In_2O_3 -Anteil der ITO-Nanoröhren. Die Röhren zeigen einen dominierenden Reflex bei (222), für welchen die Existenz von In_2O_3 in $\langle 111 \rangle$ Orientierung bestätigt wurde. Zusätzlich zeigt sich ein ausgeprägter Reflex bei (400), welcher eine Koexistenz von $\langle 111 \rangle$ Texturen neben $\langle 100 \rangle$ Texturen nachweist [223].

Die Zusammensetzung der ITO-NTs wurde rechnergestützt als In_2O_3 $w = 94\%$ und SnO_2 $w = 6\%$ bestimmt [222]. Die Komposition entspricht dem in dieser Größenordnung beabsichtigten In/Sn Verhältnis. Aus der Arbeit von Xie geht hervor, dass die größtmögliche Leitfähigkeit von ITO mit einem SnO_2 Massenanteil von $w = 6\text{-}8\%$ erhalten wird [226]. Unter Berücksichtigung potenzieller Anwendungsfelder und der nachfolgend beabsichtigten Bestimmung des spezifischen Widerstands der ITO-NTs, wurde das Abscheidebad daher im Vorfeld auf diesen Massenverhältnissen aufgebaut.

Abbildung 4-29.e zeigt eine Strom-Spannungs-Kurve der hergestellten ITO-NTs. Das Strom-Spannungs-Verhalten wurde an Luft bei Raumtemperatur unter Verwendung eines Labormessgerätes (Keithley 2612) untersucht. Zur Bestimmung des spezifischen Widerstands der Nanoröhren wurden diese im Polycarbonat-Templat belassen, beidseitig elektrisch kontaktiert und verdrahtet.

Der aus der Messanordnung ermittelte elektrische Widerstand betrug im Mittel aus drei Messungen an jeweils unterschiedlichen Positionen des Templates nach Abzug der beeinflussenden Widerstände von Messleitungen, Elektrodenmaterial und Leitkleber $R = 38,6 \Omega$.

Der gemessene Widerstand wurde zur Berechnung des spezifischen elektrischen Widerstands für eine einzelne ITO-Nanoröhre herangezogen. Als Basis hierfür wurde die elektrische Kontaktfläche von ca. $0,03 \text{ cm}^2$, die Röhrendichte von 10^8 cm^{-2} , die Länge der Röhren von $30 \text{ }\mu\text{m}$ sowie deren innerer und äußerer Durchmesser ($d_i = 60 \text{ nm}$ bzw. $d_a = 80 \text{ nm}$) zur Berechnung herangezogen.

Aus den vorgenannten Parametern ergibt sich unter Verwendung der Gleichung

$$\rho = R \cdot \frac{A}{l} \quad (4.2)$$

der spezifische elektrische Widerstand einer einzelnen, mittels chemisch-reduktiver Abscheidung hergestellten ITO-Nanoröhre. Aus einer Dreifachbestimmung ergibt sich der gemittelte spezifische Widerstand zu $\rho = 1,39 \text{ }\Omega \text{ cm}$.

Dieser charakterisierte Wert ist zwar höher, als der in der Literatur für epitaktisch hergestellte ITO-Nanodrähte beschriebene spezifische Widerstand mit $\rho = 10^{-2} \text{--} 10^{-5} \text{ }\Omega \text{ cm}$ [227, 228] oder für im Vakuum hergestellte Schichten mit $\rho = 7 \cdot 10^{-4} \text{ }\Omega \text{ cm}$ [229, 230], befindet sich jedoch im Bereich von $\rho = 0,4 \text{--} 5 \text{ }\Omega \text{ cm}$ entsprechend den zuvor publizierten spezifischen Widerständen von nicht epitaktisch hergestellten ITO-Nanodrähten [224, 231, 232].

Zudem befindet sich der ermittelte spezifische Widerstand in sehr guter Übereinstimmung mit dem unabhängig zur vorliegenden Dissertation zeitgleich von Kovtyukhova und Mallouk gemessenen Widerstandswert an elektrochemisch hergestellten ITO-Nanodrähten von $\rho = 1,3 \text{ }\Omega \text{ cm}$ [233].

Bereits zuvor erkannten Wan et al. den erhöhten spezifischen Widerstand von ITO-Drähten gegenüber ITO-Schichten und begründeten dies mit einer Erhöhung des Widerstands durch Sauerstoffeinlagerung [232]. Epitaktische Abscheidungen finden, entgegen nasschemischen Verfahren, im Vakuum statt. Bei genauer Betrachtung kann eine erhöhte Sauerstoffkonzentration sowohl bei der Herstellung als auch bei der elektrischen Charakterisierung Einfluss auf den erhaltenen Widerstandswert haben, da Sauerstoff die Konzentration an freien Ladungsträgern reduziert und hieraus ein erhöhter Widerstand resultiert.

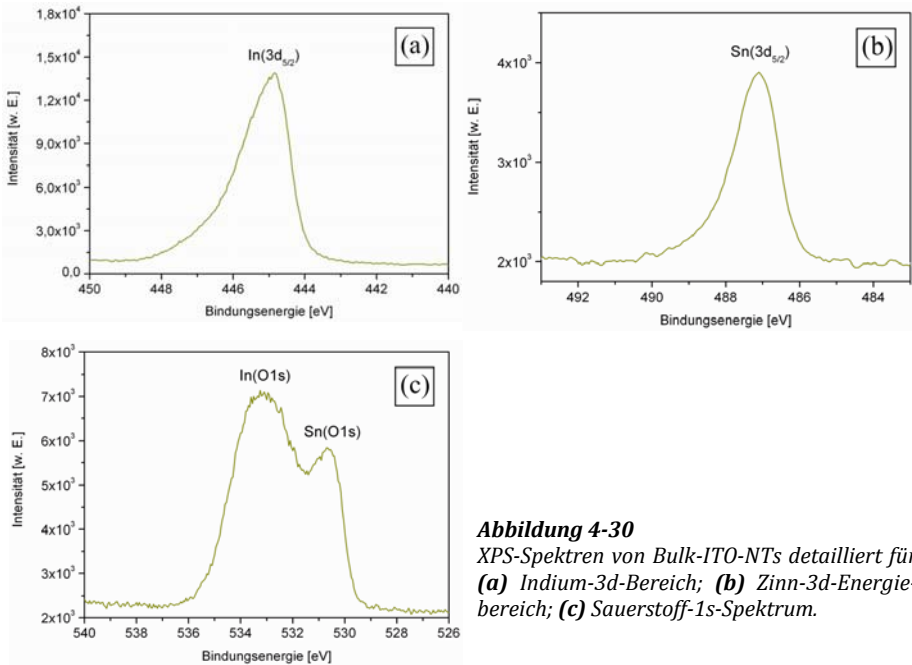


Abbildung 4-30
XPS-Spektren von Bulk-ITO-NTs detailliert für
(a) Indium-3d-Bereich; (b) Zinn-3d-Energiebereich; (c) Sauerstoff-1s-Spektrum.

Unter Verwendung der XPS konnten die entsprechenden Bindungsenergien der bereits als ITO definierten Strukturen zusätzlich charakterisiert werden. Von den Röhrenansammlungen wurde ein gesondertes Kernniveauspektrum für den In-(3d)-, Sn-(3d)- sowie den O-(1s)-Energiebereich [206] aufgezeichnet, welche in *Abbildung 4-30.a-c* dargestellt sind.

Die Bindungsenergie des In-(3d)-Orbitals entspricht einem In-3d_{5/2}-Übergang bei 445,1 eV und die des Sn-(3d)-Orbitals einem Sn-3d_{5/2}-Übergang bei 487,0 eV [206]. Die in *Abbildung 4-30.c* dargestellten Spektren wurden über den Bereich der zu erwartenden Bindungsenergien der O-(1s)-Orbitale aufgenommen. Im Detail wurde der In-O-(1s)-Übergang bei 533,0 eV neben dem Sn-O-(1s)-Übergang mit einer Bindungsenergie von 530,8 eV ermittelt [206].

Ein Vergleich der aus den Spektren in *Abbildung 4-30.a-c* gewonnenen Informationen über die Bindungsenergien der erzeugten ITO-NTs mit Literaturdaten [234, 235] bestätigt die stöchiometrische Zusammensetzung vorliegender ITO-Strukturen.

4.4.4 Samariumoxid-Nanoröhren (SmNTs)

4.4.4.1 Visuelle Beurteilung

Die aus dem Templat befreiten Samariumoxid-Nanoröhren (SmNTs) sind in den *Abbildungen 4-31.a-c* anhand von HREM-Aufnahmen in unterschiedlicher Vergrößerung dargestellt. Analog vorangegangener Untersuchungen an ZNTs im *Abschnitt 4.4.1*, liegen die Sm_2O_3 -Röhren ebenfalls in mikrometerlangen Fragmenten vor, welche ebenfalls an beiden Enden offene Röhrenstrukturen aufweisen. Durch die an den Bruchstellen offenen Fragmente kann bei den vorliegenden SmNTs auf durchgängig offen abgeschiedene Röhren geschlossen werden.

Zusätzlich zu der in *Abbildung 4-31.a* dargestellten Übersichtsaufnahme des Röhrenmaterials zeigt die *Abbildung 4-31.b* eine vergrößerte Aufnahme einer Röhrenansammlung. Die in *Abbildung 4-31.c* im Detail dargestellte Samariumoxid-Nanoröhre besitzt einen äußeren Durchmesser von etwa 80 nm bei einer Wandstärke von etwa 10 nm, wobei die Oberfläche dieser Röhre vollständig geschlossen erscheint.

Einige der in *Abbildung 4-31.b* gezeigten Röhren weisen partiell eine geringe Porosität auf. Diese ist auf die vorliegende minimal erreichbare Wandstärke von etwa 10 nm zurückzuführen, unterhalb dieser keine stabilen Röhrenstrukturen herstellbar waren. Aufgrund der Anwendung von Samariumoxid als Katalysatormaterial [236, 237] ist jedoch eine gewisse Porosität und Oberflächenrauigkeit tolerabel oder gar erstrebenswert.

Trotz der grenzwertigen Wandstärke erscheint die Wandstruktur ausreichend tragfähig, so dass eine Röhrengemetrie – auch nach dem Separationsprozedere zur Entfernung des Templats – undeformiert erhalten bleibt.

4.4.4.2 Reproduzierbarkeit des Herstellungsverfahrens

Die Reproduzierbarkeit der Röhrenausbildung bei der Herstellung von SmNTs wurde analog zuvor untersuchter Metalloxid-Nanoröhren mittels der Vermessung einzelner Röhrenfragmente bestimmt. Die hieraus entstandenen Resultate anhand Gauß'scher Verteilungen sind in den *Abbildungen 4-32.a-d* dokumentiert.

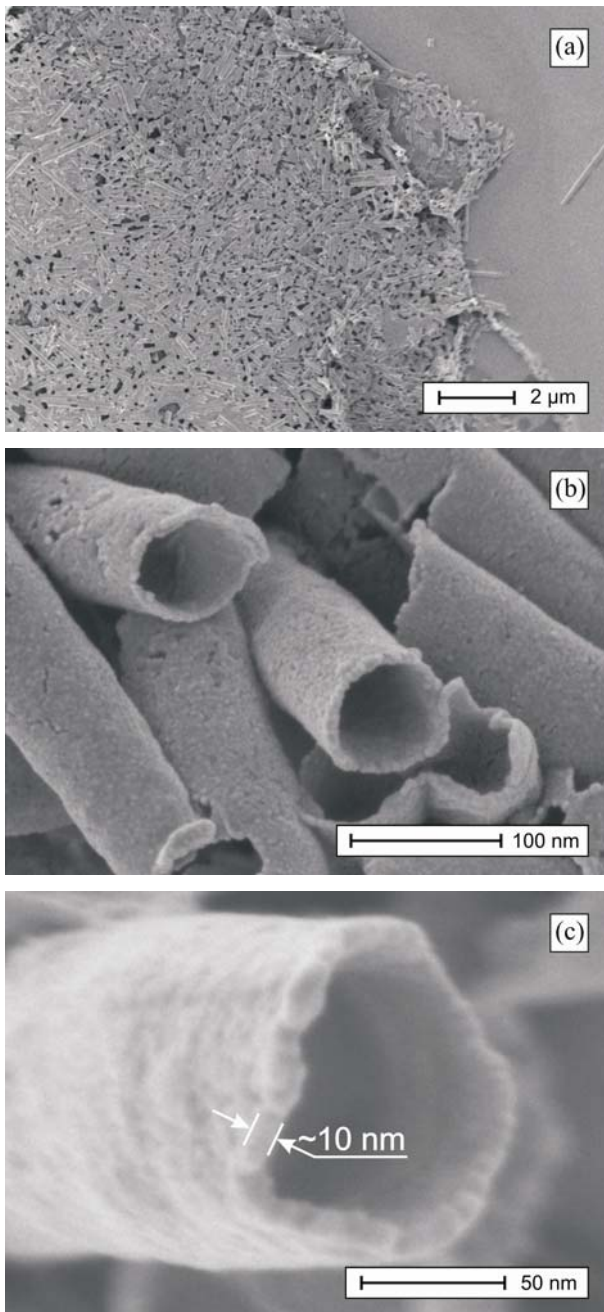
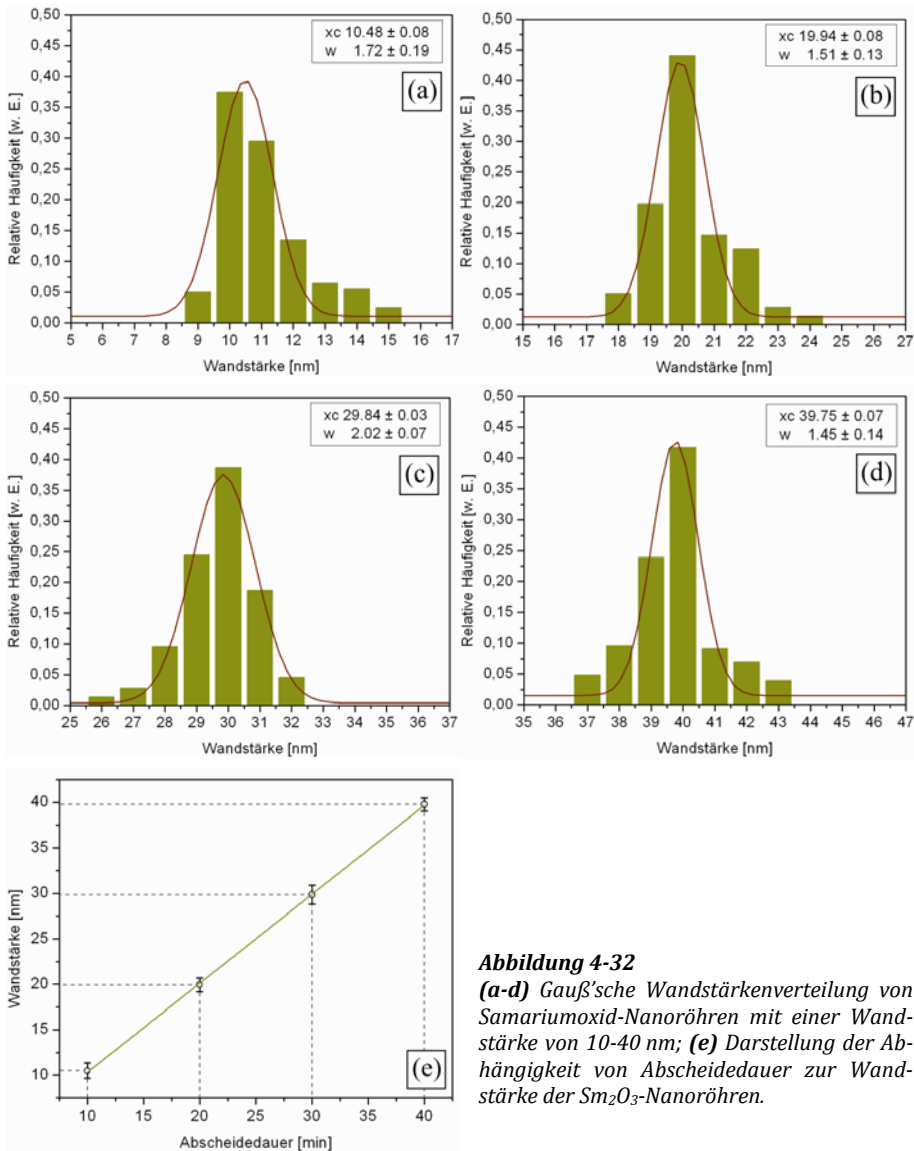


Abbildung 4-31

HREM-Aufnahme hergestellter Samariumoxid-Nanoröhren m. einem Durchmesser von $d \approx 80$ nm; **(a)** Aufnahme einer Bulkmenge von mikrometerlangen Samariumoxid-Nanoröhren; **(b)** Röhrenmatrix in vergrößerter Darstellung, besonders auffällig ist die exakte Abformung eines Doppelschlusses; **(c)** Detailaufnahme einer Sm_2O_3 -Nanoröhre mit einer Wandstärke von $s \approx 10$ nm und einem Durchmesser von $d \approx 80$ nm.

**Abbildung 4-32**

(a-d) Gauß'sche Wandstärkenverteilung von Samariumoxid-Nanoröhren mit einer Wandstärke von 10-40 nm; (e) Darstellung der Abhängigkeit von Abscheidedauer zur Wandstärke der Sm_2O_3 -Nanoröhren.

Die Gauß'schen Maxima der erhaltenen Wandstärken wurden in *Abbildung 4-32.e* in Abhängigkeit zu der Verweildauer im Abscheidebad aufgetragen. Die Fehlerbalken der einzelnen Wandstärken basieren auf den jeweils errechneten 2-Sigma-Werten (w) der den Wandstärken zugehörigen Gauß'schen Verteilungen. Demnach wurde entsprechend einer beabsichtigten Sm_2O_3 -Wandstärke

von $s = 10$ nm eine tatsächliche Wandstärke der hergestellten Samariumoxid-Nanoröhren von $s = 10,48$ nm mit einer Reproduzierbarkeit von $\pm 0,86$ nm erzielt.

4.4.4.3 Chemisch physikalische Untersuchungen

Die Elementverteilung resultierend aus dem EDX-Spektrum der erzeugten Nanoröhren – dargestellt in *Abbildung 4-33.a* – entspricht mit den Elementen Sauerstoff und Samarium in ihrer Beschaffenheit der erwarteten Komposition bei gegenwärtigen Samariumoxid-Strukturen.

In *Abbildung 4-33.b* ist ein aus den hergestellten SmNTs erhaltenes Raman Spektrum dargestellt, welches unter Anregung mit Laserlicht einer Wellenlänge von $\lambda = 514$ nm gewonnen wurde. Bei der Messung wurde mit einer Laserleistung von $P = 8$ mW angeregt, wobei der Strahlbereich einen Durchmesser von $d = 1,5$ μm aufwies.

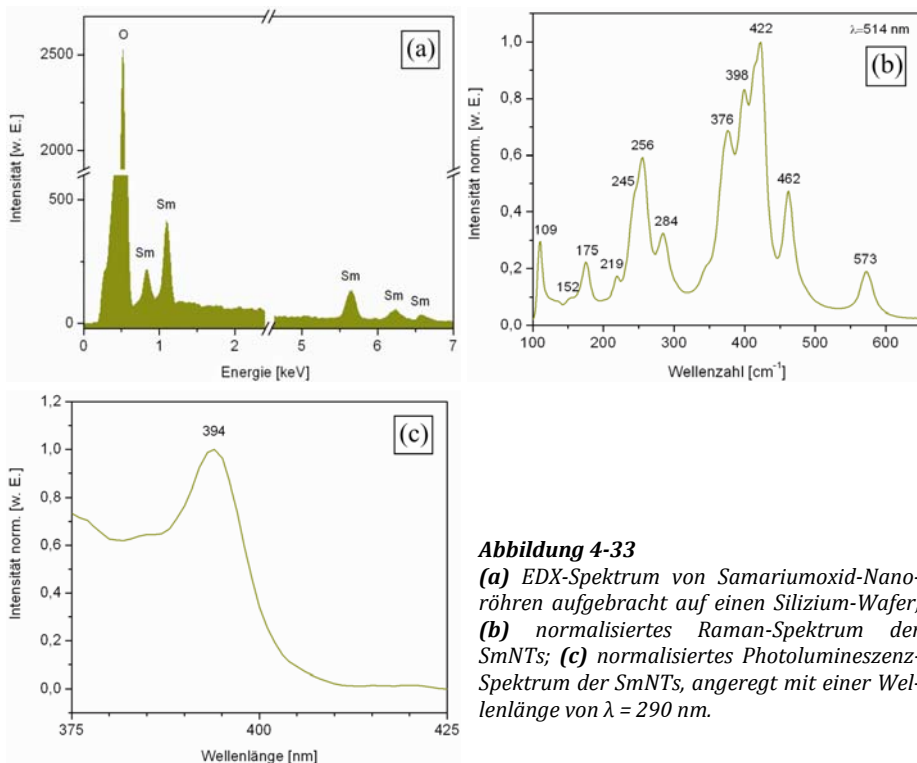


Abbildung 4-33

(a) EDX-Spektrum von Samariumoxid-Nanoröhren aufgebracht auf einen Silizium-Wafer; **(b)** normalisiertes Raman-Spektrum der SmNTs; **(c)** normalisiertes Photolumineszenz-Spektrum der SmNTs, angeregt mit einer Wellenlänge von $\lambda = 290$ nm.

Die Wellenzahlen und Symmetrien der fundamentalen aktiven Raman-Modi der hergestellten SmNTs sind übereinstimmend mit der aus der Literatur zu entnehmenden Signatur für Sm_2O_3 [238]. Entsprechend der Arbeit von Gouteron et al. [238] wurden die bei 256 cm^{-1} , 462 cm^{-1} und 573 cm^{-1} beobachteten Schwingungen als A_g -Modi identifiziert. Die Schwingungen bei 284 cm^{-1} und 398 cm^{-1} wurden den B_g -Modi zugeordnet. Weiterhin konnten, entsprechend Gouteron et al., die Phononenschwingungen bei 376 cm^{-1} und 422 cm^{-1} einer Überlappung der A_g - und B_g -Modi zugeordnet werden.

Das Fluoreszenzverhalten der dem Templat entnommenen Samariumoxid-Nanoröhren ist in *Abbildung 4-33.c* dargestellt. Das bei Raumtemperatur mit einer Anregungswellenlänge von $\lambda = 290\text{ nm}$ aufgenommene Photolumineszenz-Spektrum zeigt eine ausgeprägte Grünemission im Bereich um $\lambda = 394\text{ nm}$. Diese Grünemission ist nach Zhang et al. charakteristisch für lanthanoidoxidische Nanostrukturen [239], wonach auf die Existenz von SmNTs geschlossen werden kann.

Abschließend wurden die SmNTs mittels XPS auf ihre Zusammensetzung hin untersucht. Das aus den Messungen resultierende Übersichtsspektrum ist in *Abbildung 4-34.a* indiziert dargestellt. Die in dem Übersichtsspektrum mit den stärksten Intensitäten identifizierten Bindungsenergien wurden durch gesonderte XPS-Messungen detaillierter untersucht.

Die Resultate der Sm-(3d)- und O-(1s)-Kernniveauspektren sind in *Abbildung 4-34.b-c* dokumentiert. Die hieraus ermittelten Bindungsenergien von 540, 1117 und 1090 eV entsprechen den Bindungsenergien von O-(1s), Sm-(3d_{3/2}) sowie Sm-(3d_{5/2}) des Sm_2O_3 [206]. Ein Vergleich der Bindungsenergien der erzeugten SmNTs in *Abbildung 4-34.a-c* mit Literaturdaten [240] legt eine Verschiebung der jeweiligen Bindungsenergien von $\sim 7\text{ eV}$ dar.

Unter Anbetracht der zuvor erhaltenen Bestätigung über die Existenz von Sm_2O_3 wurde das erhaltene XPS-Spektrum, ebenso wie bei dem in *Abschnitt 4.4.1.3* beschriebenen Spektrum des ZnO, trotz der Verschiebung als charakteristisch für Sm_2O_3 erachtet. Die beobachtete Verschiebung der Bindungsenergien wurde dem elektrischen Leitverhalten des vorliegenden Samariumoxids zugeordnet, da die Röhren in einer geschichteten Bulk-Ansammlung untersucht wurden.

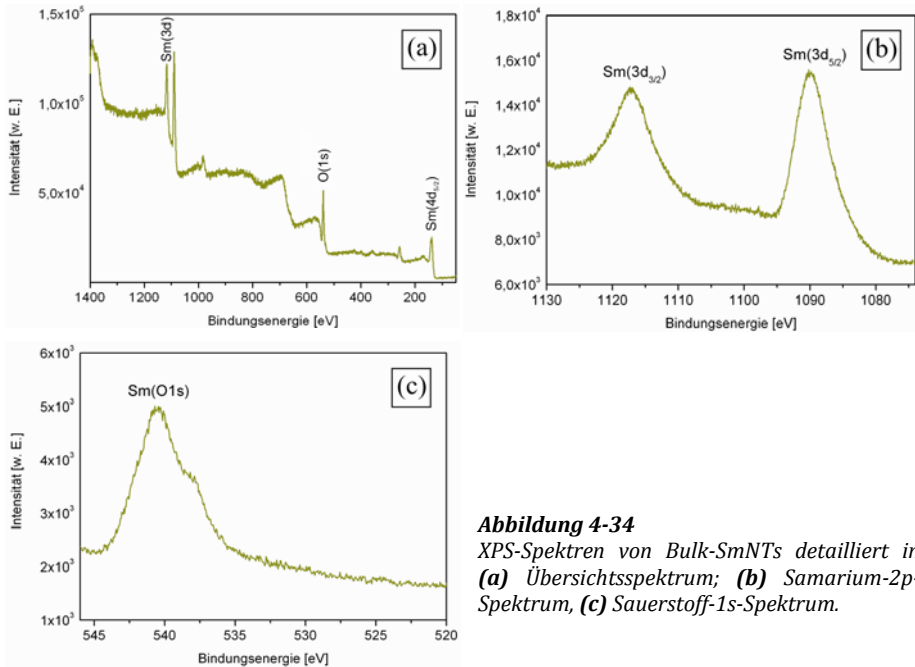


Abbildung 4-34
 XPS-Spektren von Bulk-SmNTs detailliert in
 (a) Übersichtsspektrum; (b) Samarium-2p-
 Spektrum, (c) Sauerstoff-1s-Spektrum.

4.4.5 Ceroxid-Nanoröhren (CeNTs)

4.4.5.1 Visuelle Beurteilung

Die optisch-topografische Untersuchung lieferte die in *Abbildung 4-35.a-c* gezeigten HREM-Aufnahmen der Ceroxid-Nanoröhren. Die abgebildeten Röhren wurden vollständig von einem 30 μm dicken Polymer-Templat separiert und liegen, wie aus *Abbildung 4-35.a* zu entnehmen, in Bruchstücken von etwa 1 μm vor.

Alle Fragmente besitzen beidseitig offene Enden, so dass auf durchgängige Hohlkörper über die Gesamtlänge der hergestellten Röhren geschlossen werden kann. Während die *Abbildungen 4-35.a-b* die separierten Röhren als Bulkmenge abbilden, zeigt *Abbildung 4-35.c* eine detailliertere Aufnahme einer aus der Bulkmenge selektierten Nanoröhre. Deren äußerer Durchmesser beträgt etwa 80 nm bei einer Wandstärke von etwa 10 nm. Die Oberfläche der generierten Ceroxid-Röhren ist nahezu vollständig geschlossen und weist nur partiell eine geringe Porosität auf.

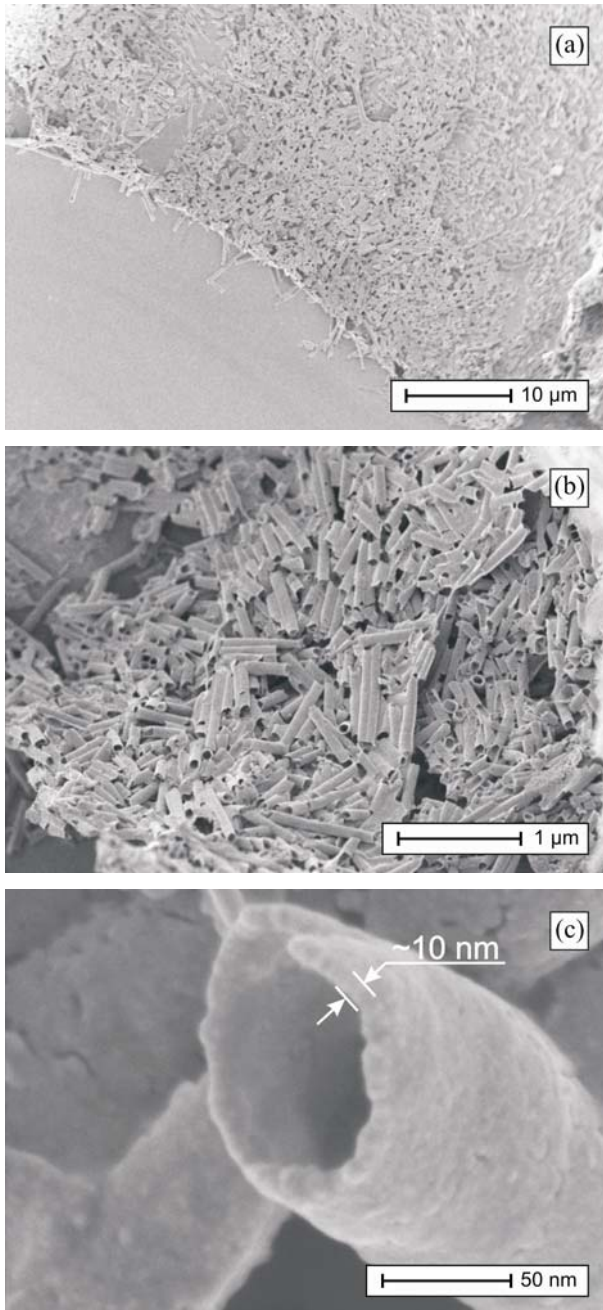


Abbildung 4-35

HREM-Aufnahme hergestellter Ceroxid-Röhren mit einem Durchmesser von $d \approx 80$ nm; **(a)** Aufnahme einer Bulkmenge von Mikrometer langen Ceroxid-Nanoröhren; **(b)** Röhrenmatrix in vergrößerter Darstellung; **(c)** Detailaufnahme einer Cer(IV)-Oxid-Nanoröhre mit einer Wandstärke von $s \approx 10$ nm einem Durchmesser von $d \approx 80$ nm.

Die Wandstruktur ist ausreichend tragfähig, wodurch die Röhren nach Separation aus dem Templat ihre Röhrengometrie beibehalten. Röhren mit einer Wandstärke von weniger als 10 nm erwiesen sich jedoch als unzureichend stabil.

4.4.5.2 Reproduzierbarkeit des Herstellungsverfahrens

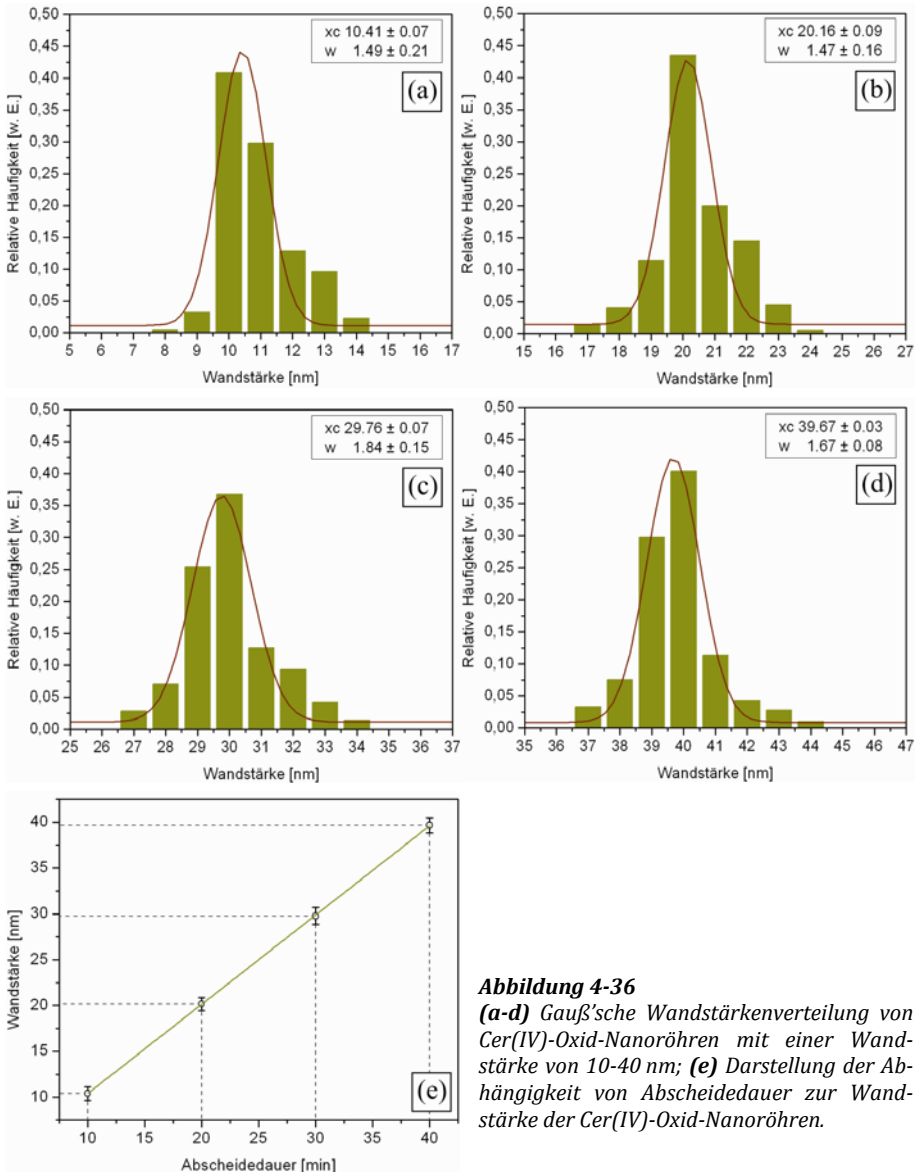


Abbildung 4-36

(a-d) Gauß'sche Wandstärkenverteilung von Cer(IV)-Oxid-Nanoröhren mit einer Wandstärke von 10-40 nm; (e) Darstellung der Abhängigkeit von Abscheidendauer zur Wandstärke der Cer(IV)-Oxid-Nanoröhren.

Die Reproduzierbarkeit der Röhrenwandstärke wurde mittels Vermessung einzelner Röhrenfragmente, entsprechend den zuvor charakterisierten Röhrenmaterialien, evaluiert. Beginnend mit einer Wandstärke von 10 nm wurden insgesamt vier Template mit unterschiedlichen Wandstärken, jeweils um 10 nm verstärkt, beschichtet. Das Resultat der jeweiligen Wandstärkenevaluation ist anhand separater Gauß'scher Verteilungen in den *Abbildungen 4-36.a-d* wiedergegeben. Das Maximum der jeweiligen Gauß'schen Verteilung (x_c) der erzielten Wandstärke entspricht den Größenordnungen der beabsichtigten Wandausbildungen.

Die im Mittel erhaltenen Wandstärken, bzw. Gauß'schen Maxima, wurden in *Abbildung 4-36.e* entsprechend der hierfür benötigten Abscheidedauer aufgetragen. Die Fehlerbalken der einzelnen Wandstärken basieren auf den aus den Gauß'schen Verteilungen errechneten 2-Sigma-Werten (w). Am Beispiel einer angestrebten 10 nm starken Wandung, ergibt sich die tatsächliche Wandstärke der hergestellten Ceroxid-Nanoröhren von $s = 10,41$ nm mit einer Toleranz von $\pm 0,75$ nm.

4.4.5.3 Chemisch physikalische Untersuchungen

Ein von den separierten CeNTs aufgenommenes EDX-Spektrum, dargestellt in *Abbildung 4-37.a*, gibt aus der Probe erhaltene Intensitäten korrespondierend zu den Elementen Cer und Sauerstoff wieder. Die Zusammensetzung der Probe entspricht der erwarteten und bestätigt die Existenz von Ceroxid-Strukturen.

Das aus den hergestellten CeNTs erhaltene Raman-Spektrum ist in *Abbildung 4-37.b* dargestellt. Die Probe der vorliegenden Raman-Untersuchung wurde mit einer Laserstrahlung von $\lambda = 514$ nm und einer Strahlungsleistung von $p = 8$ mW angeregt, wobei der Strahldurchmesser $d = 1,5$ μ m betrug. Die Schwingung bei $461,3$ cm^{-1} entspricht dem optischen Raman- F_{2g} -Modus der Fluoritstruktur des Cer(IV)-Oxid. Dieser stark aktive Phononenmodus stimmt mit dem bereits zuvor untersuchten Schwingungsmodus für Cer(IV)-Oxid überein [241-243].

Das Photolumineszenz-Spektrum der als Bulkmaterial vom Templat separierten Ceroxid-Nanoröhren ist in *Abbildung 4-37.c* dargestellt. Die in der vorliegenden Untersuchung zur Anregung verwendete Wellenlänge betrug $\lambda = 290$ nm.

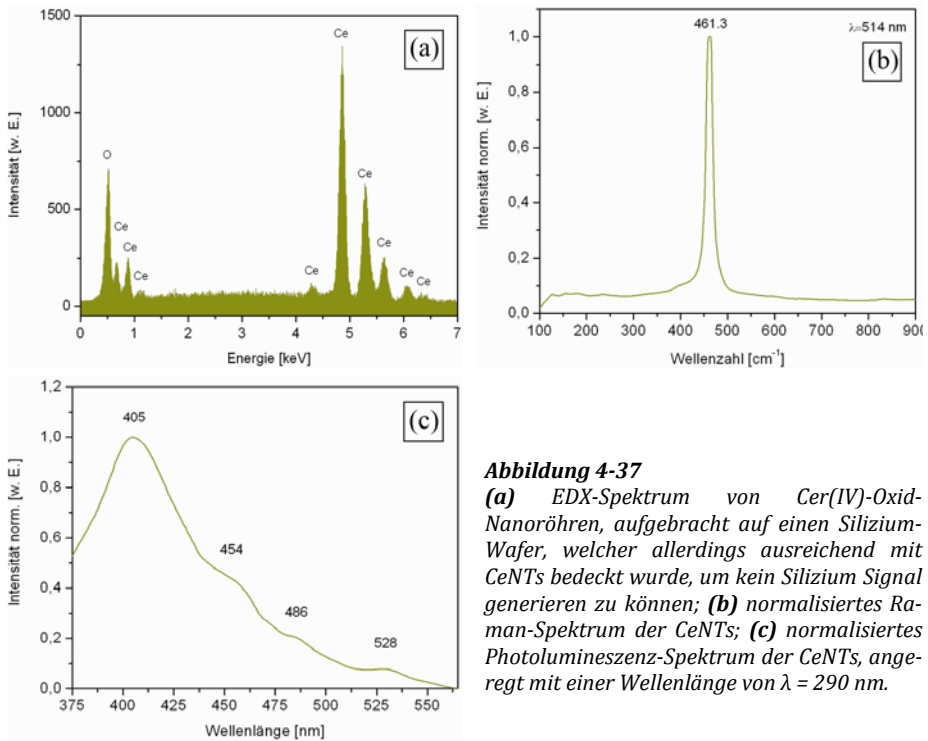
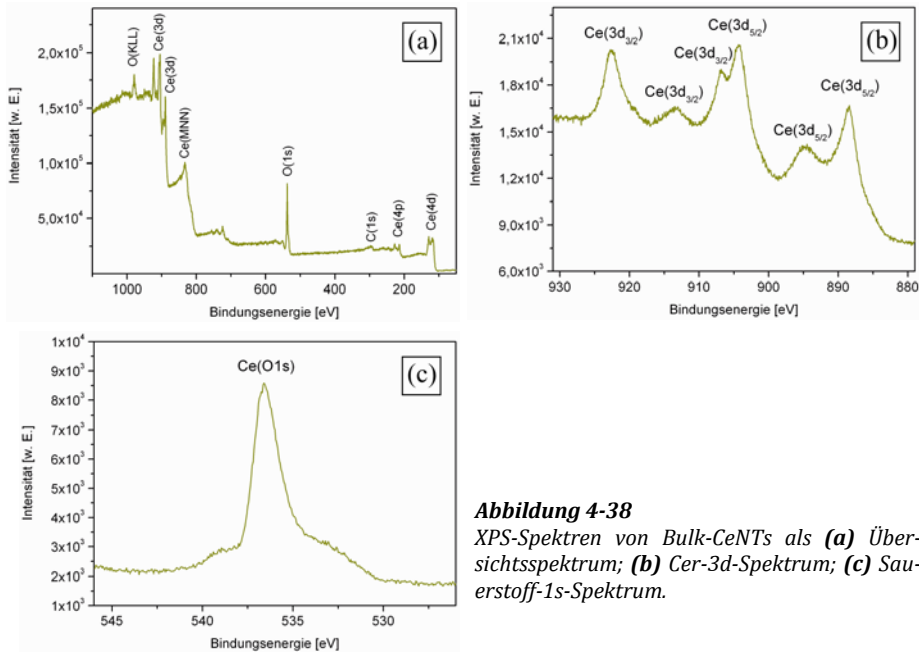


Abbildung 4-37

(a) EDX-Spektrum von Cer(IV)-Oxid-Nanoröhren, aufgebracht auf einen Silizium-Wafer, welcher allerdings ausreichend mit CeNTs bedeckt wurde, um kein Silizium Signal generieren zu können; **(b)** normalisiertes Raman-Spektrum der CeNTs; **(c)** normalisiertes Photolumineszenz-Spektrum der CeNTs, angeregt mit einer Wellenlänge von $\lambda = 290$ nm.

Das bei Raumtemperatur aufgenommene Photolumineszenz-Spektrum zeigt den Breitbandcharakter des Cer(IV)-Oxids mit vier Emissionen im Bereich von $\lambda = 375$ bis $\lambda = 550$ nm. Die vier Emissionen basieren im Detail auf einer starken UV-Emission bei $\lambda = 405$ nm, einer dem blauen Band zugehörigen Emission bei $\lambda = 454$ nm, einer dem Cyan entsprechenden leichten Emission bei $\lambda = 486$ nm sowie einer Grünemission bei $\lambda = 528$ nm. Diese vier Emissionen genügen dem zuvor durch Phoka et al. untersuchten Emissionsverhalten von Ceroxid [244] und bestätigen an dieser Stelle erneut die Existenz hergestellter CeNTs.

Eine eingehende Untersuchung zur Ermittlung der Zusammensetzung hergestellter CeNTs wurde zusätzlich mittels XPS-Messungen durchgeführt. Das aus den Messungen resultierende Übersichtsspektrum ist in *Abbildung 4-37.a* dargestellt. Die Intensitäten der Ce-(3d)- und O-(1s)-Bindungsenergien wurden mittels der in *Abbildung 4-37.b-c* gezeigten Kernniveauspektren gezielter untersucht.

**Abbildung 4-38**

XPS-Spektren von Bulk-CeNTs als (a) Übersichtsspektrum; (b) Cer-3d-Spektrum; (c) Sauerstoff-1s-Spektrum.

Das Kernniveauspektrum des Ce-(3d)-Orbitals zeigt den 3d_{5/2}-Übergang bei 888,6 eV und den 3d_{3/2}-Übergang bei 906,9 eV, respektive die zugehörigen Satelliten bei 894,4 eV, 904,3 eV, 913,7 eV und 922,6 eV [206]. Eine Gegenüberstellung der Bindungsenergien der aus den erzeugten CeNTs erhaltenen Spektren in *Abbildung 4-38.a-c* mit Literaturdaten [245-247] zeigt eine Verschiebung der Energien um ~ 6 eV. Entsprechend den vorhergehenden XPS-Untersuchungen dieser Arbeit wurde auch hier die beobachtete Verschiebung der Bindungsenergien dem elektrischen Leitverhalten des undotierten Ceroxids zugeordnet, da diese ebenfalls als Bulkmaterial zur Analyse vorlagen.

4.4.6 Fazit

Das in der vorliegenden Arbeit ausgearbeitete Verfahren eignet sich hervorragend zur Herstellung von bilateral offenen zylindrischen metalloxidischen Nanoröhren mit kontrollierbarer Wandstärke. Es konnten Mindestwandstärken von etwa 10 nm bei Röhrenaußendurchmessern von etwa 80 nm realisiert werden. Ein Vergleich der Röhrendimensionen der verschiedenartigen Metalloxide untereinander zeigt materialübergreifend eine ausgezeichnete Reproduzierbar-

keit des Verfahrens. Sämtliche angestrebten Metalloxide wurden anhand ihrer Kompositionen mittels verschiedener Untersuchungsmethoden wie EDX, Raman-Streuung, Photolumineszenz-Messungen und XPS eindeutig identifiziert. Demnach wurden Nanoröhren aus Zinkoxid, Titandioxid, Indium-Zinnoxid, Samariumoxid sowie Ceroxid, gemäß *Tabelle 4-3*, mit hoher Reproduzierbarkeit zielgerichtet hergestellt.

Tabelle 4-3 Darstellung der Wandstärken-Reproduzierbarkeit hergestellter Nanoröhren

Material	Durchmesser [nm]	Mittlere Mindestwandstärke [nm]	Toleranz der Mindestwandstärke [nm]
ZnO	100	10,33	±0,61
TiO ₂	75	10,45	±0,81
ITO	70-80	10,53	±0,87
Sm ₂ O ₃	80	10,48	±0,86
CeO ₂	80	10,41	±0,75

Mit der Synthese von stöchiometrischen ITO-Nanoröhren konnte gezeigt werden, dass auch die gezielte Herstellung von Mischoxiden mit dem gewünschten Massenverhältnis in gleicher geometrischer Güte möglich ist. Weiterhin ergab eine Untersuchung hinsichtlich der elektrischen Leitfähigkeit der ITO-Nanoröhren eine für dieses Material typische Ohm'sche Charakteristik.

Im Vergleich der in der vorliegenden Arbeit entwickelten Ceroxid-Nanoröhren mit CeNTs hergestellt durch Ultraschallsynthese [248], galvanische Abscheidung [249, 250] und durch Synthese mittels Unterstützung durch Kohlenstoffnanoröhren [251], zeigen die chemisch-reduktiv hergestellten CeNTs eine weit aus ebenere und mit geringerer Rauigkeit versehene Oberfläche. Die generierten CeNTs besitzen eine gute Homogenität ohne nennenswerte Beschädigungen der Wandungen sowie ohne Materialausbrüche an der Oberfläche.

Für sämtliche der hergestellten Nanoröhren sind zahlreiche Anwendungsfelder im Bereich der Sensorik, Katalyse, Fotokatalyse und Fotovoltaik sowie in der Energiespeicherung denkbar.

Die Methode ist auf weitere metalloxidische Verbindungen übertragbar.

4.5 OBERFLÄCHENSTRUKTURIERTE NANORÖHREN

Die gemäß *Abschnitt 3.2.4* hergestellten ZnO:Al-Nanoröhren konnten, entgegen der für die metalloxidischen Nanoröhren bisher erzielbaren Bulkmenge, methodenbedingt in nur sehr geringer Röhrenanzahl gewonnen werden. Letztlich gelang es, vereinzelte Strukturen mittels HREM aufzufinden und diese mittels EDX zu charakterisieren. Die Resultate der visuellen und kompositionellen Untersuchung sind in *Abbildung 4-39* dargestellt.

Das Abbild der Röhrenoberfläche in *Abbildung 4-39.a* zeigt eine Vielzahl von sphärischen Erhebungen mit einem Durchmesser von wenigen Nanometern. Unter Kenntnis der Topografie der im vorausgehenden Schritt hergestellten ZnO-Nanoröhren (vgl. *Abbildung 4-19.b* in *Abschnitt 4.4.1.1*) ist die optisch wahrzunehmende Veränderung der Oberfläche auf aufgewachsene Aluminiumoxidkeime zurückzuführen.

Aufgrund des geringen Probenmaterials konnte kein Einblick in das Röhreninnere erlangt werden. Es ist demnach unklar, in welchem Maße sich die äußere Oberflächenstruktur auch an den inneren Wänden wiederfindet. Dennoch kann davon ausgegangen werden, dass das Röhreninnere eine ähnliche Oberflächenstruktur aufweist, da die erzielten Dotierungen mit einer Höhe von < 10 nm weit unterhalb des Röhreninnendurchmessers der verwendeten ZNTs ($d_{innen} \approx 50\text{-}60\text{nm}$) liegen.

Das in *Abbildung 4-39.b* dargestellte EDX-Spektrum der ZnO:Al-Röhrenoberfläche bestätigt die Existenz von Aluminium an der Röhrenoberfläche. Der überwiegende Siliziumanteil des EDX-Spektrums resultiert aus dem als Proben-träger verwendeten Silizium-Wafer. Zudem ist dem Spektrum ein geringer Kohlenstoffanteil zu entnehmen, welcher dem aus *Abbildung 4-39.a* ersichtlichen dünnen Polykarbonatüberzug entspricht.

Der Polymerüberzug wurde für die Beurteilung der erhaltenen Oberflächenmodifikation als nicht nachteilig beurteilt. Davon ausgehend wurde eine vollständige Entfernung des Polymers, wie dies in den vorigen Abschnitten der metalloxidischen Bulkmaterialien erzielt wurde, nicht angestrebt, da jeder Reinigungsschritt eine hohe Verlustrate an Nanostrukturen zur Folge hatte.

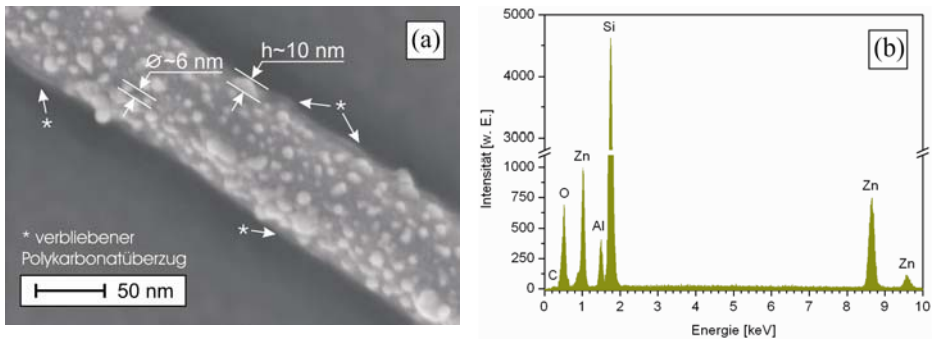


Abbildung 4-39 (a) HREM-Aufnahme einer ZnO-Nanoröhre mit Oberflächenmodifizierung durch Al_2O_3 -Keime; (b) EDX-Spektrum der modifizierten ZnO-Nanoröhre.

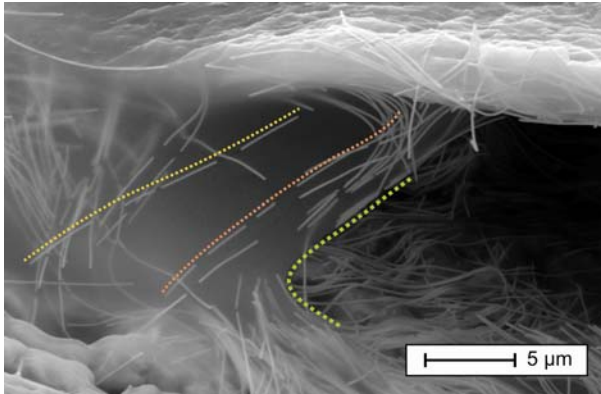
4.5.1 Fazit

Im vorliegenden Abschnitt konnte gezeigt werden, dass durch Modifizierung der eigentlichen Abscheidungs- und Erzeugungsmethode zur Erzeugung von metalloxidischen Nanoröhren, unter Anwendung eines zusätzlichen Verfahrensschritts, oberflächenmodifizierte oxidische Nanoröhren hergestellt werden können. Bereits in *Abschnitt 4.4.3* wurde gezeigt, dass mit der entwickelten Methode Mischoxidsysteme gezielt hergestellt werden können.

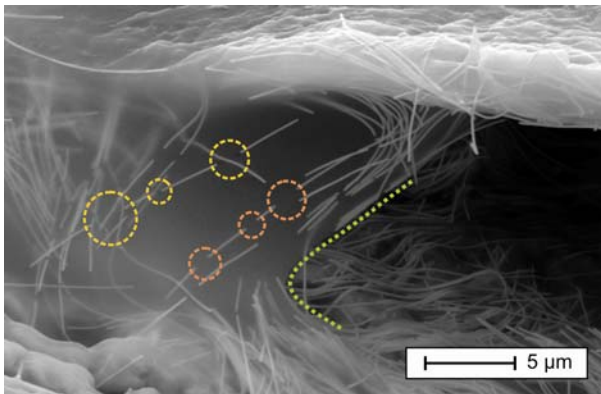
Demnach wäre es ebenso möglich, intrinsische ZnO:Al-Röhren herzustellen, ohne die Oberflächenstruktur der Röhren zu verändern. Die Überlegungen, welche zur Synthese von oberflächendotierten Nanoröhren führten, sind in der Anwendung von oberflächenaktiven Systemen begründet, welche die erhöhte aktive Oberfläche der in diesem Abschnitt gezeigten Röhren nutzen. So ist es demnach vorstellbar, katalytisch aktive Metalloxide wie Samarium- und Cer(IV)-Oxid zur wechselseitigen Oberflächendotierung zu verwenden, um neuartige Katalysatorsysteme herzustellen.

4.6 BRUCHDEFEKTE BEI NANOSTRUKTUREN AUS POLYMER-TEMPLATEN

In dem vorangegangenen *Abschnitt 4.4* wurden die hergestellten metalloxidischen Nanoröhren ausschließlich als separierte Bruchstücke gewonnen. Da bei dem zuvor beschriebenen Separationsschritt die Nanoröhren sowohl in

**Abbildung 4-40**

HREM-Aufnahme des unterbrochenen Auflösens eines Polykarbonat-Templats. Darstellung der Versatzlinien zweier Nanoröhren, hervorgerufen durch die von der Deformationslinie (grün) des Polymers ausgehenden Kräfte, hervorgehoben durch die gelb- und orangefarbene Punktierung.

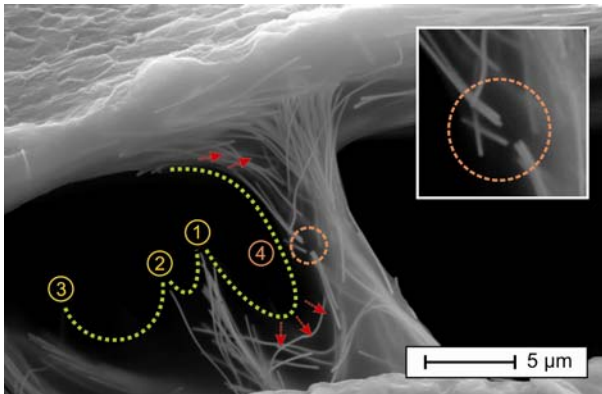
**Abbildung 4-41**

Durch einwirkende Zugkräfte in Form von Verspannungen des Polykarbonats entstandene Bruchstellen zweier Nanoröhren; hervorgehoben durch Kreismarkierungen.

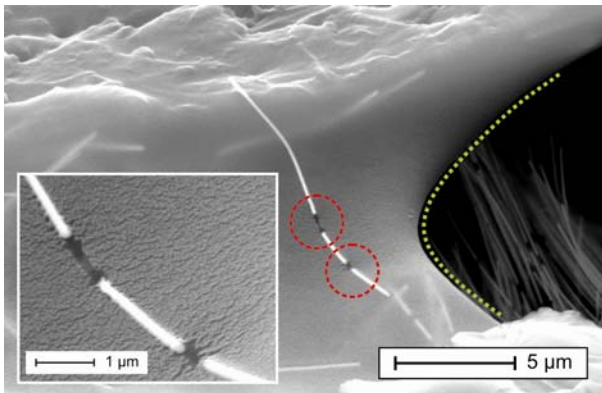
1,2-Dichlormethan aufgelöst, als auch von diesem mittels Zentrifugierung getrennt wurden, galt es die Ursache der erkannten Bruchdefekte zu ergründen.

Aus *Abbildung 4-40* wird die Deformation des Polykarbonat-Templats nach kurzer Auflösung ersichtlich. Die Deformationslinie, dargestellt durch die grüne Punktlinie, bildet sich aufgrund der Oberflächenspannung des sich im 1,2-Dichlormethan auflösenden Polykarbonat aus. Die ursprünglich von der Deckschicht lotrecht ausgehenden Nanoröhren wurden durch die von der Deformationslinie ausgehenden Spannungen verformt.

Dies wirkt sich auch auf von der Deformationslinie entfernte ZnO-Nanoröhren aus. In *Abbildung 4-40* ist die Ausbreitung der Deformationslinien am Verlauf zweier Nanoröhren dargestellt. Zur Veranschaulichung wurde die Lage der Röhren mit parallel verlaufenden Punktlinien in gelb und orange hervorgehoben, wodurch die Einwirkung der Deformationslinie deutlich zu erkennen ist.

**Abbildung 4-42**

In Polykarbonat eingebettete Nanoröhren unter Einwirkung des sich auflösenden Templats. Die roten Pfeile symbolisieren die Richtung der Zugkräfte zur Ausbildung der Spannungsverformung (grün); Der Fotoeinsatz zeigt durch Zugkräfte entstandene Brüche einzelner Nanoröhren.

**Abbildung 4-43**

HREM-Aufnahme eines unterbrochenen Auflösungsprozesses des Polykarbonat-Templats. Die grüne Linie zeigt die Spannungsverformung des sich auflösenden Polykarbonats. Der Fotoeinsatz zeigt die Bruchstellen der Nanoröhre in Vergrößerung zum Hauptfoto.

Bei genauerer Betrachtung ist zu erkennen, dass die hergestellten Nanoröhren den bei der Auflösung des Polykarbonats entstehenden Kräften nicht widerstehen konnten. Die entstandenen Bruchstellen zwischen den einzelnen Fragmenten wurden in *Abbildung 4-41* gesondert markiert.

Die Nanoröhren zerbrachen in Fragmente von 1,2 bis 3,7 μm . Diese Längen sind in guter Übereinstimmung mit den im *Abschnitt 4.3.2.7* extrahierten Nanoröhren.

Ähnlich den vorseitigen Darstellungen, wurde in *Abbildung 4-42* die Grenzfläche des sich auflösenden Polymers anhand der grün gepunkteten Linie hervorgehoben. Mittels der eingezeichneten Pfeile werden die Richtungen der im Polykarbonat wirkenden Kräfte, die zur Ausbildung der Spannungsverformung der Grenzfläche führen, symbolisiert.

Entsprechend der aus der Spannungsverformung resultierenden und auf die Nanoröhren einwirkenden Zugkräfte sind auch hier eine Vielzahl an Bruchstellen zu erkennen. Besonders auffällig ist der Verlauf der Polymergrenzfläche über die in *Abbildung 4-42* markierten Punkte ① bis ③. An diesen Punkten ist zu erkennen, dass von der Grenzfläche ausgehende Spannungen eine geringe Druckdeformation der Nanoröhren zur Folge haben.

Die an ③ befindliche Nanoröhre konnte aus drucktechnischen Gründen nicht visualisiert werden, ist jedoch in den Rohdaten gut als solche zu erkennen. Während davon ausgegangen werden kann, dass an ① und ④ ähnlich große Kräfte wirken, zeigt sich, dass die im Polymer befindlichen Röhren einer Druckbelastung ① standhalten, bei anliegender Zugbelastung ④ jedoch versagen.

Die HREM-Aufnahme in *Abbildung 4-43* zeigt ein ähnliches Materialverhalten und Röhrenversagen wie zuvor ausführlich erläutert. Aus dieser Aufnahme, insbesondere dem Fotoeinsatz, wird jedoch deutlicher ersichtlich, dass die gebrochenen Röhren innerhalb der Matrix transportiert werden, wobei die Porenkanäle erhalten zu bleiben scheinen. Da die Röhren während des Löseprozesses jedoch keiner Schrumpfung unterliegen, muss davon ausgegangen werden, dass sich das Templat unter Lösungsmiteleinfluss plastisch verformt.

Indes lässt der Fotoeinsatz in *Abbildung 4-43* erkennen, dass die Polymermatrix feinste Quellrisse in ihrer Struktur ausbildet. Aus den Gegebenheiten lässt sich schließen, dass bei dem Auflösevorgang in erster Linie ein Quellen des Polymers stattfindet und dessen Auflösung erst danach erfolgt. Diese Vermutung wird durch die industrielle Verwendung von 1,2-Dichlormethan als Quellschweißmittel für Polykarbonat untermauert [252].

4.6.1 Fazit

Die Erkenntnis über das Versagen der Nanoröhren bei Zugbelastung sowie deren Widerstandsfähigkeit gegenüber Druck-/Biegebelastungen gibt Hinweise auf deren spätere Verwendungsmöglichkeiten. Es ist demnach denkbar, ZnO-Strukturen als Piezoelemente zu verwenden, in dem die Röhren durch Biegebelastung verformt werden. Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass bei Anwendung eines herkömmlichen Auflösungsverfahrens mit 1,2-Dichlormethan keine Röhren in gesamter Länge der Templatdicke erhalten werden können.

Aufgrund der Erkenntnis, dass das Polymer beim Auflösen unter Verwendung von 1,2-Dichlormethan einem vorrangigen Quellprozess unterliegt, wurde im weiteren Verlauf dieser Arbeit auf 1,2-Dichlormethan als Lösungsmittel verzichtet. Gemäß den Herstellerinformationen ist Polycarbonat unbeständig gegen polare Lösungsmittel sowie halogenierte Kohlenwasserstoffe.

Eine Untersuchung von Bayer Material Science zeigt jedoch, dass zwischen Unbeständigkeit und Auflösung unter Einfluss von Lösungsmitteln unterschieden werden muss [253]. Demnach ist es zur Freistellung der Nanostrukturen nicht ausreichend, Lösungsmittel, wie z. B. Methanol, zu verwenden, da Polycarbonat zwar als Methanol unbeständig klassifiziert wurde, Methanol gemäß [253] jedoch nach 6 Tagen bei 23 °C das Polycarbonat nicht aufzulösen vermag.

Prinzipiell ist bei dem Auflösevorgang von Polycarbonat zu unterscheiden, ob das Polycarbonat durch Degradation chemisch oder aufgrund physikalischer Parameter in Lösung gebracht wird. Bei Nanostrukturen mit einer Beständigkeit gegen alkalische Medien stellt z. B. Natronlauge ein geeignetes und degradierendes Lösungsmittel für Polycarbonat dar. Das Polycarbonat würde hierbei schrittweise durch Degradation entfernt, ohne die Strukturen zu schädigen. Aufgrund der Unbeständigkeit der in dieser Arbeit hergestellten metalloxidischen Nanostrukturen gegen stark alkalische Medien konnte Natronlauge keine Verwendung finden.

Stattdessen wurde 1,2-Dichlorethan verwendet, um die Spannungsverformungen des Polymers zu reduzieren oder bei höherer Temperatur ganz zu unterbinden. 1,2-Dichlorethan ist mit einem Polaritätsindex P' von 3,5 [254] im Vergleich zu 1,2-Dichlormethan mit $P' = 3,1$ [254] stärker polar und somit besser als Lösungsmittel für Polycarbonat geeignet. Zusätzlich besitzt 1,2-Dichlorethan mit 84 °C einen etwa 40 K höheren Siedepunkt als 1,2-Dichlormethan. Durch den höheren Siedepunkt kann der Auflösevorgang thermisch unterstützt werden, wodurch einsetzendes Quellen weiter verringert wird.

4.7 METALL/METALLOXID KERN-SCHALE NANOKOMPOSIT-STRUKTUREN

4.7.1 ZnO/Pt-Nanokomposite

Zuvor wurde in *Abschnitt 4.6* die Problematik diskutiert, dass metalloxidische Nanoröhren mit dünnen Wandstärken bei dem Separieren der Strukturen aus dem Templat lediglich fragmental erhalten werden können. Um dem entgegen zu wirken, wird im folgenden Abschnitt untersucht, inwieweit der Hohlraum oxidischer Nanoröhren mit einem duktileren Material gefüllt werden kann und in welchem Maße sich dies auf die mechanischen Eigenschaften der resultierenden Nanokomposit-Strukturen auswirkt. Insbesondere bieten metallgefüllte Metalloxidstrukturen bzw. isolierte metallische Nanodrähte eine überaus interessante Basis für Anwendungen im Bereich der Sensorik und Energietechnik.

Bezüglich der Präparation nachfolgend beschriebener Zinkoxid/Platin-Strukturen wird auf die *Abschnitte 3.2.5* und *3.3.2* verwiesen. Bereits bei ge-

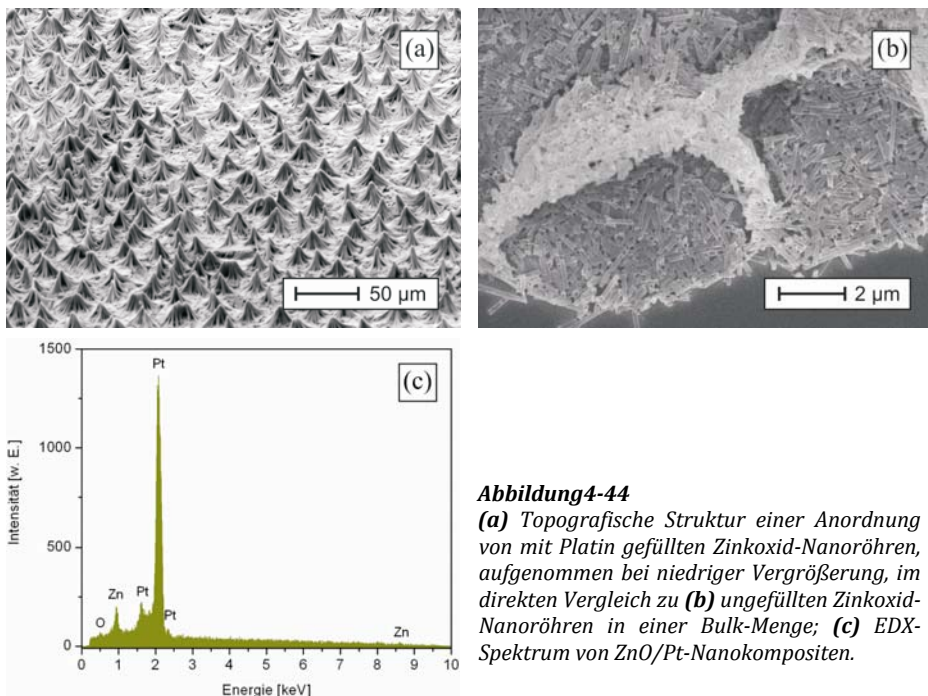


Abbildung 4-44

(a) Topografische Struktur einer Anordnung von mit Platin gefüllten Zinkoxid-Nanoröhren, aufgenommen bei niedriger Vergrößerung, im direkten Vergleich zu (b) ungefüllten Zinkoxid-Nanoröhren in einer Bulk-Menge; (c) EDX-Spektrum von ZnO/Pt-Nanokompositen.

ringer Vergrößerung erfasste REM-Aufnahmen erhaltener Komposit-Strukturen, dargestellt in *Abbildung 4-44.a*, demonstrieren einen signifikanten Unterschied zu den im vorigen *Abschnitt 4.4.1* beschriebenen und ungefüllten Zinkoxid-Nanoröhren (vgl. *Abbildung 4-44.b*).

Während die oxidischen Nanoröhren fragmental und entlang der Durchmesserachse planparallel auf dem Substrat liegen, stehen die erzeugten Komposit-Strukturen in einem dreidimensionalen Gebilde vom Substrat ab. Die an diesen Strukturen mithilfe von EDX durchgeführte Elementanalyse (*Abbildung 4-44.c*) bestätigt die Existenz der Elemente Platin, Zink und Sauerstoff. Unter Kenntnis der Eigenschaften bereits zuvor eingehend charakterisierter Zinkoxid-Nanoröhren (vgl. *Abschnitt 4.4.1.3*) bestätigen die Intensitäten der analysierten Elemente die erfolgreiche Synthese der beabsichtigten Zinkoxid/Platin Nanokomposite.

Mit zunehmender Vergrößerung wird aus den resultierenden HREM-Aufnahmen in *Abbildung 4-45.a-c* ersichtlich, dass es sich bei den dreidimensionalen Gebilden um eine Ansammlung einzelner zylindrischer Strukturen handelt. Die abgebildeten Strukturen besitzen eine Länge von etwa 10-30 μm , welche der jeweiligen Schichtdicke des verwendeten Polykarbonat-Templats entspricht.

Obgleich es sich um synthetisierte Nanostrukturen handelt, zeigen diese entsprechend *Abbildung 4-45.a* ein ähnliches Verhalten, wie dies aus der makroskopischen Botanik von Getreidefeldern bekannt ist, weshalb derartige nanoskalige Gebilde auch als „Nano Wheatfields“ („Nano-Weizenfelder“) bezeichnet werden [26]. Den HREM-Aufnahmen zufolge kollabieren die Strukturen arbiträr. Bereits zuvor beschrieb Maurer die Bündelung metallischer Nanodrähte [193], konnte diese jedoch mangels lateraler Auflösung bildgebender Instrumente nicht ausreichend visualisieren.

Mit Verwendung jüngerer Gerätetechnik konnten durch entsprechende Vergrößerung und Auflösung die in den *Abbildungen 4-45.a-c* dargestellten Bündelungen bis hin zu einzelnen Komposit-Strukturen untersucht werden. Bei allen Bündeln zeigt sich ein vergleichbarer Aufbau, indem sich die Anzahl an Einzelstrukturen pro Bündelung gleichermaßen statistisch verteilt darstellen, ebenso wie der Abstand der Bündelungen untereinander.

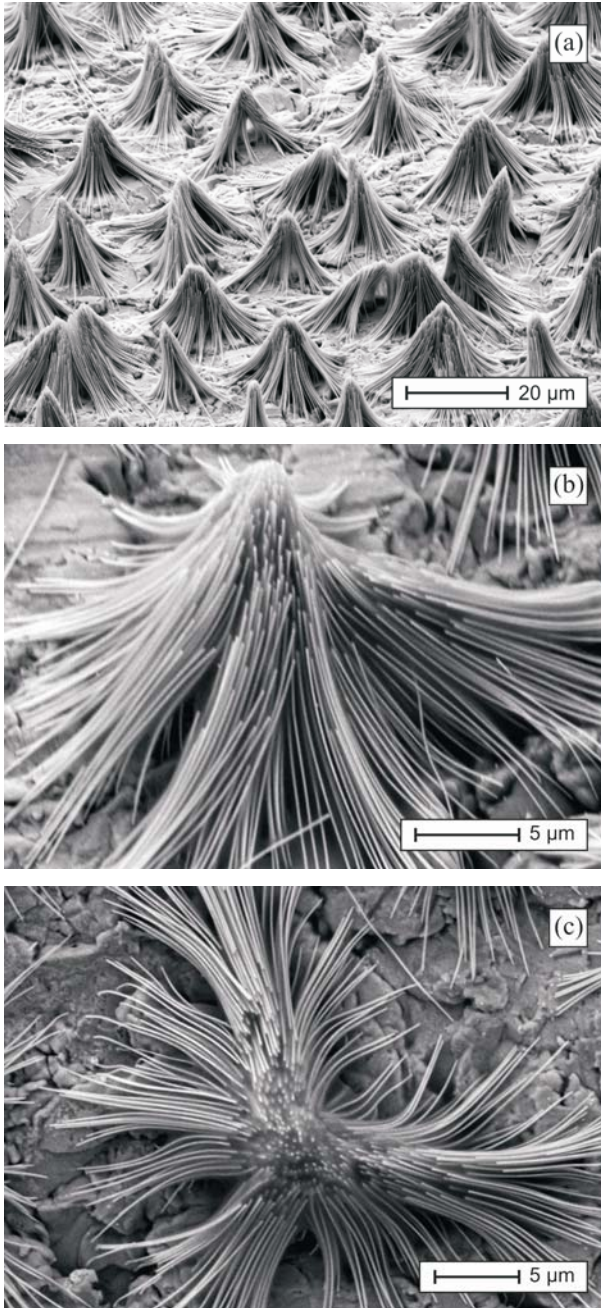
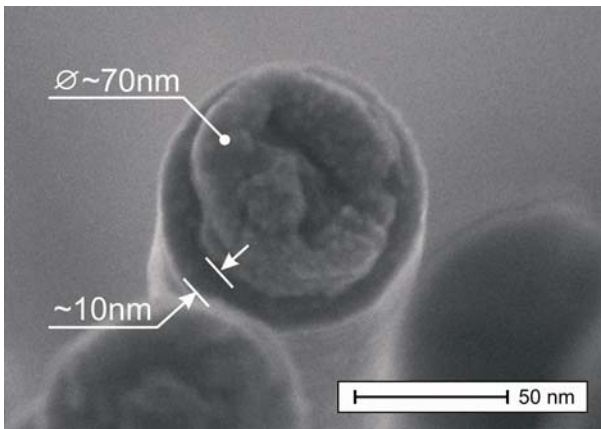
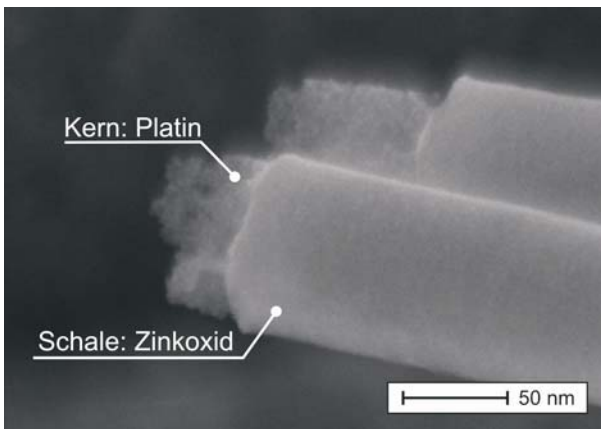


Abbildung 4-45

Topografische HREM-Aufnahmen von aus dem Temp-lat befreiten ZnO/Pt-Nanostrukturen; **(a)** Detaillierte Flächenansicht des Ballungsverhaltens einzelner Komposit-Strukturen zu „Nano Wheat“-Strukturen; **(b)** vergrößerte Seitenansicht eines „Nano Wheat“-Bündels; **(c)** Draufsicht auf eines der vielzähligen Struktur-bündel, welche bereits die Duktilität der Strukturen offenlegt.

**Abbildung 4-46**

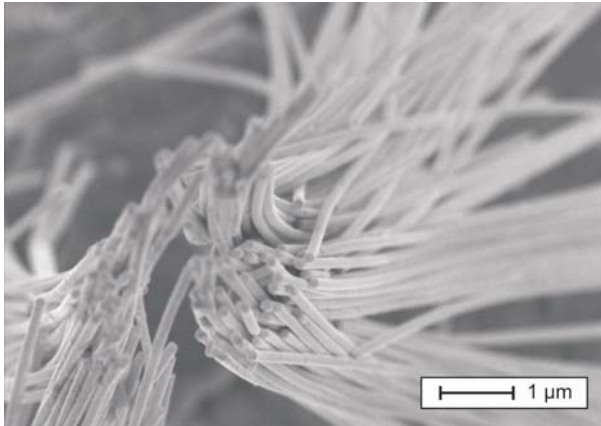
HREM-Aufnahme des Strukturs eines ZnO/Pt-Komposit-Struktur. Deutlich zu erkennen ist die etwa 10 nm dicke ZnO-Schale, aus welcher der Pt-Kern mit etwa 70 nm Durchmesser herausgewachsen ist.

**Abbildung 4-47**

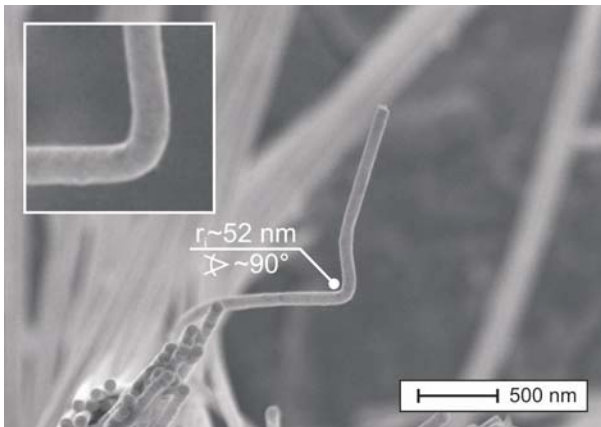
Seitliche elektronenmikroskopische Detailaufnahme zweier ZnO/Pt-Komposit-Strukturen. Aus der seitlichen Ansicht wird der Unterschied zwischen Kern und Schale verdeutlicht sowie die homogene, nahezu glatte Oberfläche des Schalenmaterials ersichtlich.

Bei gezielter Betrachtung der Strukturen, dargestellt in *Abbildung 4-46*, wird der Aufbau der Kern-Schale-Strukturen ersichtlich. Neben der etwa 10 nm starken Wandung aus Zinkoxid ist der für die Duktilität der Strukturen verantwortliche Kern aus Platinmetall deutlich zu erkennen. Die seitliche Ansicht der Komposit-Strukturen (*Abbildung 4-47*) präzisiert die aus den Röhren herausgewachsene Platinseele, welche der Aufnahme zufolge polykristallin anmutet. Das Herauswachsen der Platinseele wurde gezielt gesteuert, um eine erste Aussage über die Kern-Schale-Strukturen treffen zu können.

Je nach Anwendungsbedarf ist es möglich, die galvanische Metallabscheidung vor dem Austreten des Metalls aus der oxidischen Röhrenstruktur zu beenden (vgl. *Abbildungen 4-48* u. *4-49*). Aufgrund des elektrisch leitenden Kerns war die Erstellung dieser HREM-Aufnahmen ohne zusätzlichen Goldauftrag möglich.

**Abbildung 4-48**

HREM-Aufnahme einer ZnO/Pt-Bündelung, welche die Verformbarkeit der Komposit-Strukturen durch deren gebogenen Verlauf verdeutlicht.

**Abbildung 4-49**

Detailaufnahme einer aus der Menge herausragenden Komposit-Struktur. Beginnend mit einer aus dem Bündel herausführenden Großradien-Biegung, zeigt die Struktur eine immense Duktilität durch eine enge fast rechtwinklige Biegung. Der Fotoeinsatz präzisiert die von der Biegung unbeeinflusste Oberfläche der ZnO-Schale.

Demnach konnte, entgegen den reinen metalloxidischen Nanoröhren, die von Gold unbedeckte Oberfläche der Strukturen abgebildet werden.

Die Oberfläche des oxidischen Außenmantels der Komposit-Strukturen kann als überaus homogen und vollständig geschlossen beschrieben werden. Die Oberflächenrauigkeit erscheint unterhalb von 1 nm und wird dem direkten Abbild der geätzten Poreninnenwände sowie der nanoskaligen Körnung des abgeschiedenen ZnO zugeschrieben, womit die Präzision der zur metalloxidischen Abscheidung entwickelten Methode erneut bestätigt wird.

Entgegen dem zuvor fragilen und spröden Verhalten ungefüllter ZnO-Nanoröhren zeigen die hergestellten Komposit-Strukturen ein duktiles Verhalten, welches insbesondere in *Abbildung 4-48* durch den gebogenen Verlauf vie-

ler Strukturen im Bündel verdeutlicht wird. Unter Betrachtung der Strukturen in *Abbildung 4-45.a* liegt der Schluss nahe, dass diese zu Fall kommen und sich an benachbarten Strukturen abstützen, woraus deren Verbiegung resultiert.

Die Bündelungen der *Abbildung 4-48* scheinen jedoch aus vier unterschiedlichen Richtungen zusammenzulaufen. Bei detaillierter Betrachtung wird zudem ersichtlich, dass die aus zwei Richtungen zusammentreffende linke Hälfte des Bündels die ähnlich aufgebaute rechte Hälfte nicht berührt. Die Strukturen sind aber dennoch gekrümmt und behalten die Intensität der Krümmung bei. Aufgrund der frei gegenüberstehenden gekrümmten Bündelhälften erscheint die Betrachtung des einfachen Zusammenfallens der Strukturen als Ursache für die große Anzahl Strukturbündeln als unzureichend.

Da sich dieser Abschnitt jedoch auf den Aufbau und die Eigenschaften der hergestellten Komposit-Strukturen konzentriert, werden die kollabierten Strukturen in einem gesonderten Abschnitt (*Abschnitt 5.1*) behandelt.

Es wurde bereits mehrfach berichtet, dass die metalloxidischen Nanoröhren überwiegend fragmental von dem Templat separiert erhalten werden. Dies ist in erster Linie dem spröde-elastischen Bruchverhalten keramischer Werkstoffe zuzuschreiben, welches aus dem hohen Elastizitätsmodul der Keramiken und der damit einhergehenden geringen Dehnung unter Einfluss mechanischer Kräfte resultiert.

Metalle sind hingegen in der Lage, auf einwirkende Kräfte mit elastischer sowie plastischer Verformung zu reagieren und auf diesem Wege intrinsische Spannungen abzubauen. Keramiken können diesen Spannungen nur mit einem elastischen Verhalten entgegenwirken, so dass die bei keramischen Werkstoffen ausbleibende plastische Verformung zu unterkritischem Risswachstum führt und im katastrophalen Bruch endet.

Durch einen Vergleich der obig beschriebenen und in der Wissenschaft fest gegründeten Eigenschaft von Keramiken mit der in *Abbildung 4-49* gezeigten HREM-Aufnahme, wird eine von dem bisherigen Verständnis abweichende Materialeigenschaft der hergestellten Komposit-Strukturen deutlich.

Die aus der Menge herausragende zylindrische ZnO/Pt-Nanostruktur zeigt neben einer weiter unten beginnenden Großradienbiegung eine Biegung von etwa

90° bei einem Biegeradius von nur 52 nm. Da die Strukturen innerhalb des Templats abgeschieden und gefüllt wurden, ist die Biegung als postdepositional entstanden zu verstehen. Überdies wurden die Strukturen nach deren Herstellung ausschließlich Raumtemperatur ausgesetzt.

Der allgemeinen Bruchmechanik der Metalle und Keramiken folgend, läge der Schluss nahe, dass das Metall gebogen wurde und die Keramik an diesem haftet. In Korrelation zur allgemeinen Bruchmechanik enthält diese Annahme jedoch die Bedingung, dass die Keramik insbesondere im Zug- und Stauchbereich der Biegung Risse aufweisen müsste.

Unter genauer Betrachtung des Bildeinsatzes in *Abbildung 4-49*, welcher die Ausschnittsvergrößerung des strukturellen Biegebereichs darstellt, zeigt sich allerdings, dass die Oberfläche in diesem Bereich keine ersichtlichen Veränderungen aufweist. Demzufolge ist der Aufnahme zu entnehmen, dass die keramische Metalloxidschale offenbar die duktilen Eigenschaften des Seelenmetalls adaptiert.

Durch eine für Keramik unübliche plastische Verformung ist die dünne Wandung in der Lage, ohne Rissausbildung der Metallgeometrie zu folgen. Offenbar besitzt die nur 10 nm starke zinkoxidische Wandung die Eigenschaft, Versetzungen durch ihre Struktur zu transferieren, so dass diese in der Lage ist, Zug- und Druckbelastungen ähnlich den Metallen zu kompensieren. Demnach müsste die Vorstellung unbeweglicher Versetzungen in keramischen Oxiden bei Raumtemperatur überdacht werden. Zu einem ähnlichen Schluss kamen Gumbsch et al. in einer Arbeit am Max-Planck-Institut für Metallforschung, welche die Duktilität von Strontiumtitanat unterhalb von 600 °C beschrieben [255].

4.7.1.1 TEM Untersuchungen an ZnO/Pt Nanokompositen

Eine Aussage zur Ursache der duktilen Eigenschaften der Komposit-Strukturen konnte mittels der TEM-Analyse⁶ nicht erbracht werden. Zum einen waren die ungedünnten Strukturen aufgrund deren Durchmesser nicht ausrei-

⁶ Mein besonderer Dank gilt an dieser Stelle Frau Ljuba Schmitt für die gemeinsamen - oftmals „strukturlosen“ - Vormittage am Transmissionselektronenmikroskop sowie Frau Ulrike Kunz für die stets freundliche Unterstützung bei neuen Präparationsproblemen.

chend elektronentransparent und zum anderen stellten sich an den Nanokompositen durchgeführte, bereits etablierte, Präparationsverfahren als impraktikabel heraus. Mikrotomschnitte von den in Epoxidharz eingebetteten Strukturen führten beim Übertragen auf das TEM-Netz größtenteils zur Zerstörung der Strukturgeometrie oder zum Verlust eingebetteter Objekte. Dennoch war es möglich, einige strukturelle Charakterisierungen durchzuführen.

Aus den am TEM erhaltenen Resultaten war es möglich Informationen über die Kristallstruktur der ZnO-Nanoröhren sowie deren Platin-Metallkern zu erhalten, welche in *Abbildung 4-50* wiedergegeben werden:

Abbildung 4-50.a zeigt die TEM-Hellfeld-Aufnahme des Endes einer Komposit-Struktur, vergleichbar mit der zuvor in *Abbildung 4-46* durch eine HREM-Aufnahme dargestellten Nanostruktur. Entlang der Pfeilmarkierungen (↗) erstreckt sich die Grenzlinie der ZnO-Schale, der sich ein durchlässigerer Bereich, bestehend aus dem Pt-Kernmaterial, anschließt. Der Aufnahme sind im Bereich des Platinkerns polykristalline Bereiche zu entnehmen.

Der Bildeinsatz präsentiert das Beugungsbild des Platinbereiches und gibt Aufschluss über die Nanokristallinität der Pt-Kernfüllung. Das Verfahren zur nanoskaligen galvanischen Metallabscheidung wurde bereits in vorherigen Arbeiten ausgiebig untersucht [59, 193, 195], so dass die Komposite gezielt mit mono- oder polykristalliner Kernstruktur aufgebaut werden können.

Die erhaltenen Mikrotomschnitte ermöglichen einen Einblick in den inneren Aufbau der hergestellten Komposite, welche in den *Abbildungen 4-50.b-c* dargestellt sind. Sämtliche Mikrotomschnitte sind aufgrund der statistischen Verteilung der Templatporen nicht exakt am Radienpunkt der Strukturen anzusetzen und zudem auch nicht achsenparallel. Dies wird anhand der unterschiedlichen Durchmesser der *Aufnahmen 4-50.b-c* ersichtlich, welche derselben Probe entstammen.

Zudem zeigt sich der nicht parallel verlaufende Schnitt anhand der konisch verlaufenden Strukturform, hervorgehoben durch die gestrichelten Linien in *Abbildung 4-50.c*. Demzufolge können den TEM-Aufnahmen keine zuverlässigen geometrischen Informationen entnommen werden. Aus den Abbildungen ist jedoch die polykristalline Ausbildung der Metallseele gut zu erkennen. Durch den

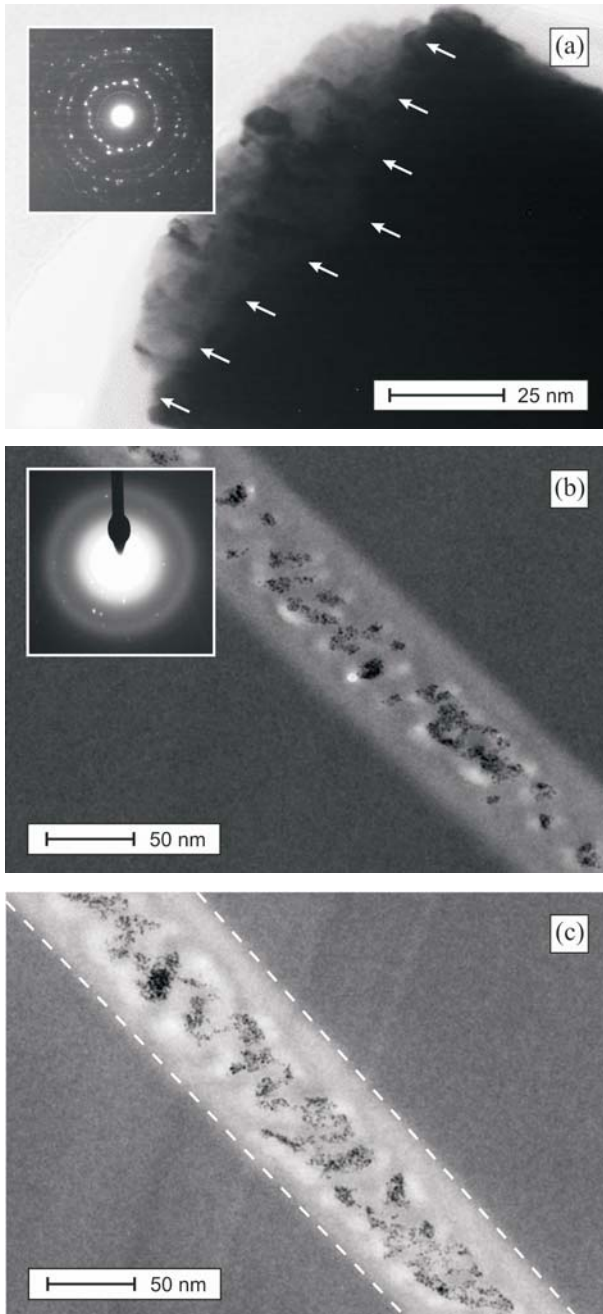


Abbildung 4-50

TEM-Hellfeld-Aufnahmen von ZnO/Pt-Nanostrukturen in Form eines **(a)** Strukturendes einer ungeschnittenen Komposit-Struktur, wobei die Pfeile die Kern/Schale-Phasengrenze verdeutlichen und der Bildeinsatz das zugehörige Beugungsbild darstellt; **(b)** randnahen Längsschnitts mit Bildeinsatz des entsprechenden Beugungsbilds; **(c)** tiefer gehenden Längsschnitts mit konischem Verlauf, basierend auf einem – die Struktur nicht achsenparallel durchlaufenden – Mikrotomschnitt.

randnahen Strukturschnitt resultiert aus der inneren Oberflächenrauigkeit eine vermeintliche Inselbildung der Platinkristallite entlang der mittleren Achse der Komposite. Aus der hervorgehenden Länge der Strukturen ist jedoch zu entnehmen, dass die Metallseele der Komposite als homogen zu betrachten ist.

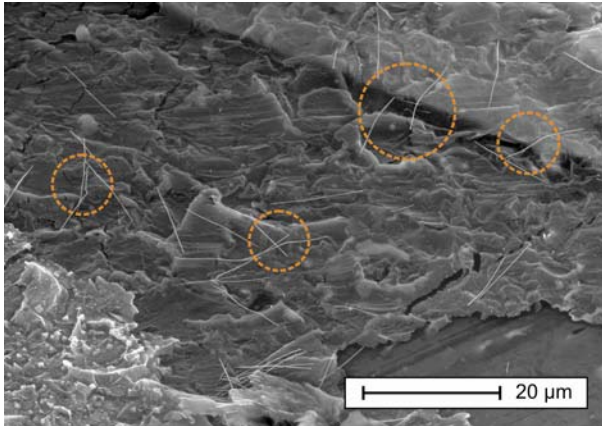
Beiden Schnittaufnahmen ist zu entnehmen, dass die ZnO-Schale nicht fokussiert werden konnte, währenddessen die Platinkristallite ausreichend aufgelöst werden. Dies wird der vermeintlichen amorphen Kristallstruktur der ZnO-Schale zugeschrieben. Der Bildeinsatz in *Abbildung 4-50.b* zeigt das Beugungsbild des ZnO-Schalenbereichs, welcher für amorphe Materialien charakteristische diffuse Beugungsringe wiedergibt. Letztendlich können die ZnO/Pt-Kern-Schale-Strukturen als Komposite, basierend auf einer amorphen metalloxidischen Schale mit einem nanokristallinen Platinkern, beschrieben werden.

4.7.2 ZnO/Au-Nanokomposite

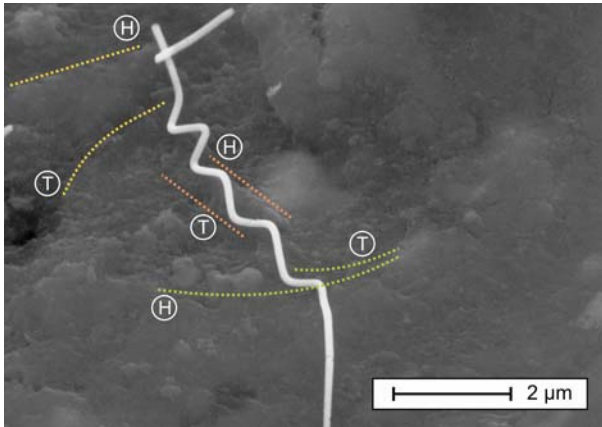
Verglichen mit Platin stellt Gold das für Anwendungen interessantere Metall dar, da die Verwendung dieses Edelmetalls kostengünstiger realisierbar ist. Aus diesem Grund wurden, analog der ZnO/Pt-Komposit-Strukturen, ZnO-Nanoröhren galvanisch mit polykristallinem Gold gefüllt, wie dies zuvor in *Abschnitt 3.2.5* methodisch beschrieben wurde.

Im Gegensatz zu den ZnO/Pt-Strukturen erscheinen die ZnO/Au-Strukturen als nicht ausreichend stabil, um eine permanente Verbindung zum Substrat eingehen zu können. Demnach ist die Anzahl an Einzelstrukturen deutlich geringer, als von einem Templat mit 10^8 Poren je cm^2 zu erwarten wäre. Aufgrund der geringeren Stabilität der ZnO/Au-Strukturen sind diese vom Substrat abgelöst und größtenteils durch die unabdingbaren laminaren Strömungen, welche beim Aufbereiten der Proben mit Lösungsmittel entstehen, vom Substrat geschwemmt worden, wie *Abbildung 4-51* entsprechend belegt.

Dennoch zeigen die Goldkomposite ein duktiles Verhalten, wie dies bereits bei den Platinkompositen beobachtet werden konnte. Den markierten Bereichen der *Abbildung 4-51* ist zu entnehmen, dass die Goldkomposite derartig duktiles Verhalten aufweisen, dass diese sich den Unebenheiten des Substrats anzupassen vermögen.

**Abbildung 4-51**

HREM-Aufnahme von mit Gold gefüllten ZnO-Nanoröhren. Die Strukturen besitzen keine ausreichende Verbindung zum Substrat, um stehende Vertikalstrukturen auszubilden. Eine ausreichende Duktilität erlaubt die geometrische Anpassung an Substratunebenheiten.

**Abbildung 4-52**

HREM-Aufnahme einer einzelnen ZnO/Au-Komposit-Struktur mit einer Länge von etwa 10 nm. Die Duktilität der Struktur ermöglicht dieser eine konturgenaue Anpassung an die Substratoberfläche. Die farbigen Bereiche verdeutlichen den Verlauf dreidimensionaler Bereiche; mit „H“ und „T“ für Hoch- und Tiefbereiche.

Vereinzelte Strukturen wurden in ihrer Geradlinigkeit deformiert vorgefunden, wie dies durch *Abbildung 4-52* dargestellt ist. Diese Deformation resultiert aus einem dreidimensionalen Abbild der Substratoberfläche, welche der zweidimensionalen HREM-Aufnahme nicht auf Anhieb zu entnehmen ist.

Daher wurden der Abbildung farbige Markierungen zugefügt, die den dreidimensionalen Verlauf der Substratoberfläche verdeutlichen und entsprechende Hoch- (H) bzw. Tiefbereiche (T) darstellen. Nachdem bekannt war, dass die Strukturen nicht auf dem Substrat stehend erhalten werden können, wurde ein Templat aufgelöst und die Strukturen mittels Zentrifugation sedimentiert, so dass eine erhöhte Konzentration an Strukturen zur Elementanalyse erhalten werden konnte.

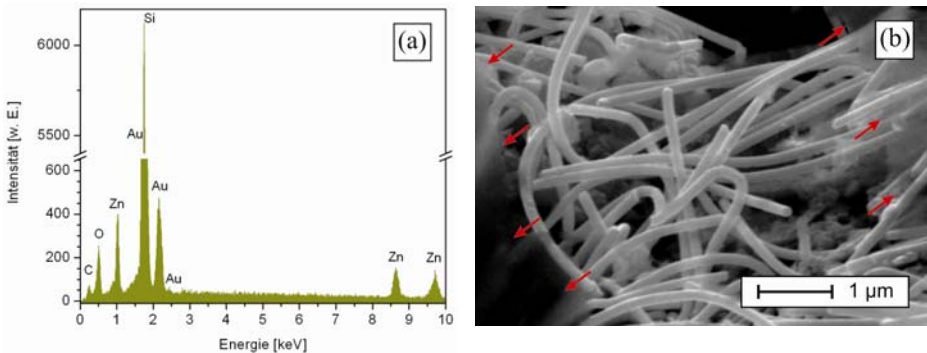


Abbildung 4-53 (a) EDX-Elementanalyse von ZnO/Au-Komposit-Strukturen unter Verwendung eines Si-Wafers als Proben­träger; (b) HREM-Aufnahme von mit Gold gefüllten, in unterschiedlichen Radien gebogenen, Zinkoxid-Nanoröhren.

Das Resultat der EDX-Analyse (*Abbildung 4-53.a*) enthält erwartungsgemäß Intensitäten der Elemente Gold, Sauerstoff und Zink. Zudem ergab die Analyse eine hohe Intensität entsprechend der charakteristischen Energien für das Element Silizium und geringe Anteile an Kohlenstoff. Vorhandenes Silizium ist in der Verwendung eines Si-Wafers als Proben­träger begründet. Der ungewöhnlich hohe Kohlenstoffanteil basiert auf reduzierten Reinigungsschritten bei der Separation der Strukturen aus dem Templat, um den fluktuativen Verlust der Komposit-Strukturen zu reduzieren. Entsprechend sind in der aus dem Sediment erhaltenen HREM-Aufnahme in *Abbildung 4.53.b* am linken und rechten Bildrand Polymerbereiche (↗) zu erkennen.

Die Aufnahme zeigt zudem stark gekrümmte Komposit-Strukturen. Die Deformationen gleichen nicht den Krümmungen aus *Abbildung 4-52* und sind in erster Linie auf einwirkende Kräfte während der Zentrifugierung zurückzuführen. In Übereinstimmung mit den Platinkompositen weisen die Goldkomposite bei vergleichbaren Biegeradien ebenfalls keine erkennbaren Oberflächendefekte, wie Brüche oder Abscherungen, auf.

4.7.3 Fazit

Im vorliegenden Abschnitt wurde die erfolgreiche Synthese von nanoskaligen Kern-Schale-Komposit-Strukturen, basierend auf metalloxidischer Schale mit Edelmetallkern, nachgewiesen und grundlegende Eigenschaften bestimmt. Die zuvor entstandenen metalloxidischen Bruchsegmente konnten durch Herstel-

lung von Metall/Metalloxid-Komposit-Strukturen gezielt stabilisiert werden. Die Strukturschale der Kompositmaterialien verhält sich für Keramiken untypisch duktil und zeigt somit gegenläufige Eigenschaften zu denselben, jedoch ungefüllten, ZnO-Nanoröhren. Durch die erlangte Duktilität sind die Nanokomposite bereits bei Raumtemperatur in der Lage, Deformationen ohne Schädigung ihrer Schale zu kompensieren. Die oxidische Schale besitzt gleichbleibend duktile Eigenschaften, ungeachtet der Edelmetallart.

Obgleich sich die Schale der auf Platin bzw. Gold basierenden Strukturen ähnlich verhält, werden Unterschiede in der Biegesteifigkeit der hergestellten Strukturen deutlich. Diese Unterschiede sind in den signifikant voneinander abweichenden Elastizitätsmodulen von polykristallinem Gold mit einem E-Modul von 78,5 GPa [256] und polykristallinem Platin mit einem E-Modul von 170 GPa [256] begründet.

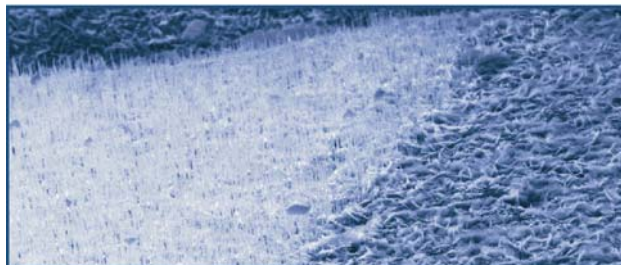
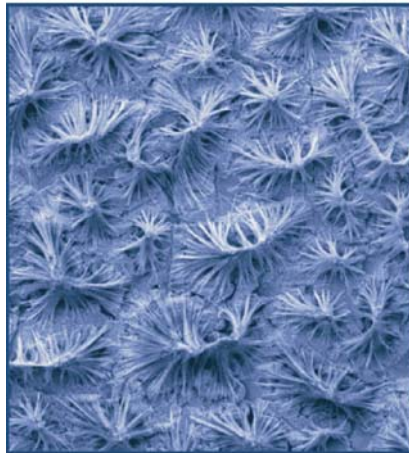
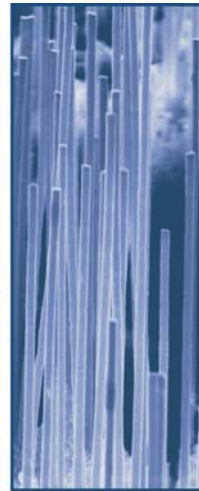
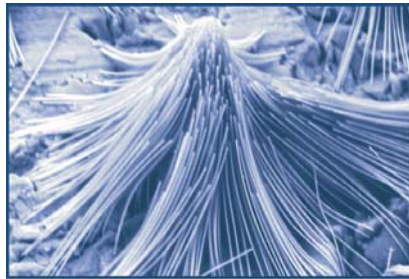
Bei Verwendung von Platin als Kernelement besitzen die Strukturen durch den vergleichsweise hohen Elastizitätsmodul eine ausreichende Biegesteifigkeit, um einerseits aufrechte Strukturen auszubilden (vgl. *Abbildung 4-45*) und andererseits Verformungen ohne permanent einwirkende Kräfte beizubehalten (vgl. *Abbildung 4-49*).

Unter Verwendung von Gold als Strukturkern wird den Kompositen keine ausreichende Steifigkeit verliehen, um vertikale Strukturen auszubilden. Zinkoxid-Strukturen mit Goldkern besitzen gegenüber ZnO/Pt-Strukturen aufgrund des geringeren Elastizitätsmoduls eine erhöhte Nachgiebigkeit und folgen nahezu detailgetreu sämtlichen Oberflächenunebenheiten des unter ihnen befindlichen Materials (vgl. *Abbildung 4-52*).

Zu Beginn dieses Abschnitts wurde darauf hingewiesen, dass die hergestellten Kern-Schale-Strukturen – insbesondere frei stehende – eine Grundlage für unterschiedlichste Anwendungen sein können und diesbezüglich ein immenses Anwendungspotenzial bieten. Ausgehend von den in diesem Abschnitt gewonnenen Erkenntnissen über die Stabilität von Komposit-Strukturen, wird sich der nachfolgende Abschnitt gesondert mit der Problematik kollabierender Komposit-Strukturen beschäftigen. In diesem wird ein Verfahren beschrieben, welches es mit geringem Aufwand ermöglicht, singulär frei stehende ZnO/Pt Kern-Schale-Strukturen zu erhalten.

STABILITÄT VON NANOSTRUKTUREN

- 5.1 KOLLABIERENDE UND DEFORMIERTE NANSOSTRUKTUREN
- 5.2 VERFAHRENTWICKLUNG UND DURCHFÜHRUNG
- 5.3 ERFOLGREICH VERÄNDERTE STRUKTURGEOMETRIE
- 5.4 KEIMBILDUNG UND KEIMWACHSTUM
- 5.5 FAZIT



5.1 KOLLABIERENDE UND DEFORMIERTE NANOSTRUKTUREN

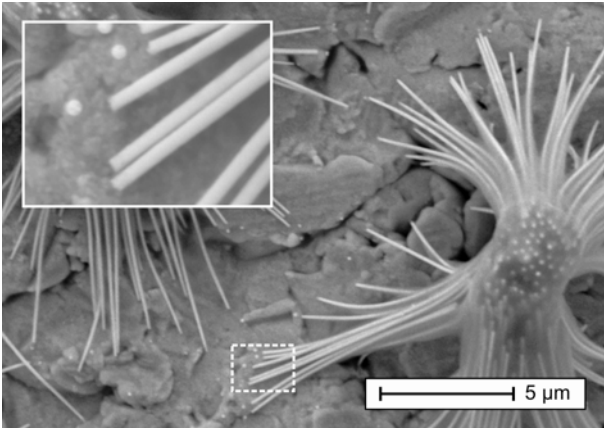
Der in diesem Kapitel beschriebenen Methode, welche das Kollabieren von Nanostrukturen mit hohen Aspektverhältnissen unterbindet, wurde ein gesondertes und in sich geschlossenes Kapitel zugeordnet. Dieses beinhaltet sowohl eine Heranführung an die Thematik wie auch die praktische Verfahrensdurchführung mit den daraus entstandenen Resultaten. Eine fachliche Unterteilung und Eingliederung in vorausgehende etwaig themenbezogene Kapitel dieser Arbeit wurde vermieden, da dies ein erschwertes Verständnis der einzelnen Schritte und Vorgänge mit sich gebracht hätte.

5.1.1 Aggregation bei hohen Aspektverhältnissen

Wie bereits in *Abschnitt 4.7.1* erwähnt wurde, zeigen die mittels 1,2-Dichlorethan freigestellten Komposit-Strukturen großflächige Aggregation unter Bildung optisch gleichmäßig verteilter Anhäufungen von Nanostrukturen. Dieses Phänomen wurde bereits von Martin et al., u. a. bei Drähten und Röhren verschiedenartiger Materialien unter Anwendung unterschiedlichster Synthesen und Template beschrieben, jedoch von diesen in keiner ihrer Arbeiten weiter bewertet [257-263].

Maurer hingegen erkannte im Jahre 2007 die Problematik der nach Auflösen des Templats kollabierenden Strukturen in seiner Arbeit an Kupfernanodrähten, welche er als Agglomeration definierte und in analoger Weise begründete [193]. Die in seiner Arbeit beschriebene fehlende Standfestigkeit der Nanodrähte und die daraus resultierende, von Maurer als Agglomeration bezeichnete, Zusammenballung wurde letztlich jedoch nicht weiter ergründet.

Indes untersuchte er die Standfestigkeit der Strukturen durch Vergleich unterschiedlicher Proben empirisch und stellte einen Zusammenhang der Stabilität zu dem Durchmesser/Längen-Verhältnis der Strukturen her. Hieraus resultierte seine Definition stabiler nicht zur Agglomeration neigenden Strukturen bis zu einem Aspektverhältnis von 1:80; unter dem Vorbehalt, dass die einzelnen Drähte weit genug voneinander entfernt positioniert seien. Bereits bei Flächen-dichten der Drähte von 10^8 cm^{-2} konnte seine Annahme nicht weiter bestätigt werden.

**Abbildung 5-1**

Elektronenmikroskopische Aufnahme vieler zu einem Bündel gruppiert Nanostrukturen. Im Bildeinsatz werden die auf die Strukturen einwirkenden Kräfte durch Strukturversagen bzw. Bruch verdeutlicht.

Unter Betrachtung der *Abbildung 5-1* wird ersichtlich, dass die auf die Strukturen einwirkenden Kräfte neben einer Deformation auch zum Bruch der Strukturen führen. Anhand der Detailaufnahme des Bildeinsatzes von *Abbildung 5-1* kann folgender Schluss gezogen werden:

In einer ersten Phase nähern sich die Strukturen in Höhe ihrer Strukturenden. Wird der Winkel zwischen einer geneigten Struktur und dem Substrat in Folge größerer Distanz zur Bündelmitte zu klein, kommt es zum Versagen der Struktur und zum Bruch. In einer zweiten Phase werden die Strukturen weiteren Kräften ausgesetzt und in großen Radien gekrümmt. Dies wird durch die Distanz der gebrochenen Strukturen zu der im Substrat fixierten Bruchstelle deutlich, welche aus den Biegungen nach dem Bruch resultiert.

Letztendlich sind dicht besetzte Flächen frei stehender Nanostrukturen aus Sicht vielerlei unterschiedlicher Anwendungen erstrebenswert und teilweise für deren Funktion unerlässlich. Nur durch dreidimensional zugängliche Strukturen können die Vorteile von Nanostrukturen, wie z. B. relativ große Oberflächen, nutzbar gemacht werden.

Die in dieser Arbeit hergestellten Strukturen wurden überwiegend anhand von Templaten mit einer Porendichte von 10^8 cm^{-2} hergestellt. Demnach erschien es umso wichtiger, die Ursache der von Maurer als Agglomeration bezeichneten Bündelungen zu ergründen, um diese unterbinden zu können.

5.1.2 Ursachen der Aggregation

In der Literatur wurde die Aggregation am Beispiel kollabierender parallel angeordneter 1-D-Lithografie-Strukturen mit hohen Aspektverhältnissen in Verbindung mit einer Flüssigkeit, die von der Oberfläche der Strukturen her verdunstet, erklärt. Die auf die Strukturen verzerrend wirkenden Kräfte konnten mit einer Laplace-Druckdifferenz, welche durch isolierte kapillare Brücken zwischen den Strukturen entsteht, erklärt werden [264, 265].

Die in der vorliegenden Arbeit erzeugten Strukturen weisen jedoch auf den ersten Blick keine isolierten kapillaren Brücken zwischen den Strukturen auf. Da sich die gesamte Anordnung der freigelegten Strukturen in der Flüssigkeit, hier 1,2-Dichlorethan, befindet und diese homogen von dem Lösungsmittel umgeben sind, ist der Laplace-Druck zu diesem Zeitpunkt überall konstant. Es besteht somit in erster Linie keine Laplace-Druckdifferenz, welche als ausreichende Begründung für die Deformation herangezogen werden kann.

Werden die Strukturen allerdings derartig in eine Flüssigkeit eingetaucht, dass ein Teil dieser Strukturen aus der Flüssigkeit herausragt, wirken auf diese (gleichwohl nicht vorhandener Laplace-Druckdifferenz) seitliche kapillare Kräfte.

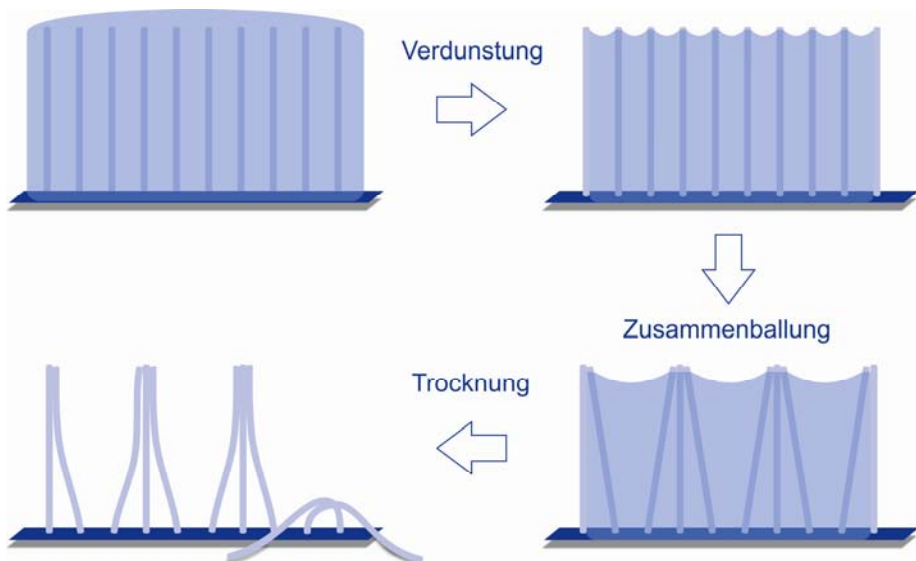


Abbildung 5-2 Schematische Darstellung des Aggregationsvorgangs bei Separation der Nanostrukturen durch Verdunstung des Lösungsmittels unter Normalbedingungen.

Diese Kräfte gehen von der Oberflächenspannung der Flüssigkeit, in welche die Strukturen eingetaucht wurden, aus [266]. Die einwirkenden Kräfte können, je nachdem ob es sich um ähnlich oder gegensätzlich polare Substanzen handelt, anziehend oder abstoßend wirken. Das Eintauchen der Strukturen in die Flüssigkeit hat eine Deformation der sonst ebenen Flüssigkeitsoberfläche zur Folge. Aus dieser Deformation gehen auf die eingetauchten Strukturen lateral einwirkende Kapillarkräfte hervor.

Nähern sich nun zwei Strukturen ähnlicher Polarität, verringert sich die Deformation der Flüssigkeitsoberfläche aufgrund einer Überschneidung der Menisken der jeweiligen Strukturen, infolge deren sich die Anziehungskräfte der Strukturen zueinander erhöhen. Der Vorgang der sich hieraus ergebenden kollabierenden Strukturen ist in *Abbildung 5-2* schematisch dargestellt.

Basierend auf den Untersuchungen von Kralchevsky et al. [267] konnte durch Chandra et al. [268] eine mathematische Beschreibung der auf zwei teilweise in eine Flüssigkeit eingetauchten Zylinder einwirkenden Kapillarkräfte F_c entwickelt werden,

$$F_c = -\frac{\partial W_c}{\partial l} = -\frac{\pi\gamma d^2 \cos^2 \theta}{2\sqrt{l^2 - d^2}} \quad (5.1)$$

wobei W_c die kapillare Wechselwirkungsenergie zweier Zylinder, d den Durchmesser der Zylinder und l den Mittelpunktabstand beider Zylinder zueinander

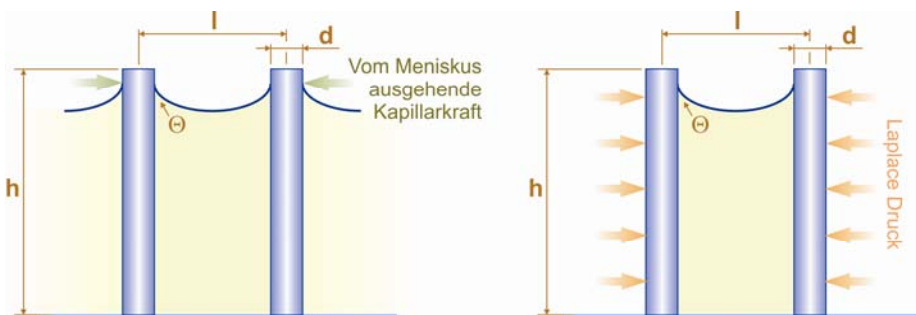


Abbildung 5-3 Illustration der auf zwei Nanostrukturen einwirkende Kräfte; **links** im Falle teilweise aus einer Flüssigkeit herausragender Strukturen; **rechts** unter Einfluss einer isolierten Kapillarbrücke.

darstellen sowie im Weiteren die Oberflächenspannung γ der die Zylinder umgebenden Flüssigkeit und der Kontaktwinkel θ , welcher an der Grenzfläche zwischen der Zylinderoberfläche und der Flüssigkeit besteht. Die illustrative Zuordnung der zuvor benannten Symbole und Zusammenhänge sind der *Abbildung 5-3* zu entnehmen.

Im Falle von Nanostrukturen in Form von Drähten oder Röhren, welche an einem Ende auf einem Substrat fixiert sind, ergibt sich das auf die Strukturen einwirkende Biegemoment τ_c durch Einwirkung einer seitlichen Kapillarkraft gemäß

$$\tau_c = \frac{\pi \gamma d^2 h \cos^2 \theta}{2 \sqrt{p^2 - d^2}} \quad (5.2)$$

Im Zuge des Freistellungsprozesses der Nanostrukturen aus dem Templat und in Folge des fortschreitenden Verdunstens des Lösungsmittels, entsteht zwischen den Nanostrukturen eine isolierte Kapillarbrücke, wie dies *Abbildung 5-3* illustriert. Durch diese isolierte Kapillarbrücke ergibt sich nun eine Laplace-Druckdifferenz $P_L \approx (2\gamma \cos \theta)/(l - d)$. Aus dieser Druckdifferenz resultiert ein, auf die Strukturen einwirkendes, Biegemoment

$$\tau_L = \frac{\gamma d h^2 \cos \theta}{l - d} \quad (5.3)$$

Durch ein immer geringer werdendes Flüssigkeitsvolumen wirken nun beide Kraftmomente τ_c und τ_L auf die Strukturen ein, woraus sich eine Relation der Momente untereinander ergibt:

$$\frac{\tau_L}{\tau_c} = \frac{2h}{\pi d \cos \theta} \sqrt{\frac{l + d}{l - d}} \quad (5.4)$$

Im Falle der in dieser Arbeit erzeugten Nanostrukturen mit einem Aspektverhältnis von bis zu 1:375 wirken, bei einem etwaigen Benetzungswinkel von $\theta = 40^\circ$ und einer Strukturdichte von 10^8 cm^{-2} (statistischer Abstand zwischen

dem Mittelpunkt der Strukturen ca. 500 nm), mindestens 300-fach höhere Biegemomente, ausgehend von isolierten Kapillarbrücken, als die Kraftmomente, welche von den kapillaren Anziehungskräften ausgehen.

In neueren Arbeiten wurde der Effekt dieser Bündelungen detaillierter untersucht, jedoch keine Verfahren bereitgestellt, welche die Bündelungen unterbinden. Aus zuvor benannter Literatur ist zu entnehmen, dass die Bündelungen bevorzugt von vier Strukturen, welche gegenseitig in Interaktion treten, initiiert werden. Die lokale Anordnung dieser Bündelungen unterliegt einer statistischen Verteilung, auf welche hier – aufgrund fehlender Relevanz für das weitere Vorgehen – nicht eingegangen werden soll und diesbezüglich auf die verwendete Literatur verwiesen wird [267, 268].

Der gesamte Mechanismus der kollabierenden Strukturen lässt sich daher wie folgt zusammenfassen:

In einer ersten Phase befinden sich die Strukturen postuliert frei stehend auf dem Substrat umgeben von einer Flüssigkeit/dem Lösungsmittel. Infolge des verdunstenden Lösungsmittels beginnen die Strukturen aus der Lösung herauszuragen. Zu diesem Zeitpunkt erfahren mindestens vier sich nahestehende Strukturen kapillare Kräfte, ausgehend von der Oberflächenspannung des Lösungsmittels, welche dazu führen, dass sich die Strukturen annähern.

Ausgehend von den vier zuerst kollabierten Strukturen ziehen diese, aufgrund zuvor beschriebener Kraftmomente, die sie in ihrem näheren Umfeld umgebenen Strukturen nach. Mit fortlaufender Verdunstung der Flüssigkeit bilden sich isolierte kapillare Brücken.

Diese isolierten Brücken sorgen nun dafür, dass massiv höhere Kraftmomente in Form von Laplace-Druck-Unterschieden auf die Strukturen wirken und sich diese dadurch in erhöhtem Maße deformieren.

5.2 VERFAHRESENTWICKLUNG UND DURCHFÜHRUNG

5.2.1 Entwicklungsansatz

Nachdem die Ursache der Bündelungen erkannt wurde, konnte nun eine Lösung erarbeitet werden, um frei stehende und deformationsfreie Nanostrukturen generieren zu können. In erster Linie mussten die einwirkenden Kräfte bei der Verdunstung der Flüssigkeit eliminiert werden. Da diese Kräfte auf der Oberflächenenergie der verwendeten Flüssigkeit basieren, musste demnach eine Flüssigkeit mit geringer Oberflächenenergie gewählt werden, um das Problem zu beseitigen. 1,2-Dichlormethan kann jedoch bereits zu Flüssigkeiten mit geringer Oberflächenenergie gezählt werden. Noch geringere Oberflächenenergien weisen allerdings einige Gase in flüssiger Form auf.

Als mögliche Flüssigkeiten, welche für den angedachten Prozess verwendet werden können, eignen sich Kohlenstoffdioxid und Fluorchlorkohlenwasserstoffe wie z. B. Frigen. Letztere kamen jedoch infolge ihres schädigenden Einflusses auf die Ozonschicht und der damit einhergehenden fehlenden Nachhaltigkeit, den Prozess industriell anwenden zu können, für diese Arbeit nicht in Frage.

In Zusammenhang mit Kohlenstoffdioxid beschrieben Kistler et al. bereits im Jahre 1932 die Trocknung von Aerogelen [269]. Analog hierzu wird bereits in der Lebensmittelindustrie Kohlenstoffdioxid zur Trocknung von Pulvern, wie z. B. von Gewürzen und Kaffee, verwendet. Hierbei wird das Phasenverhalten des Kohlenstoffdioxids genutzt, um den eigentlichen Trocknungsprozess mittels Verdampfung oder Verdunstung zu umgehen und eine präzise Abtrennung von Feststoffen aus Flüssigkeiten zu ermöglichen.

Basierend auf den zuvor beschriebenen Mechanismen der kollabierenden Strukturen, sollte auch in der vorliegenden Dissertation ein Verdampfen oder Verdunsten umgangen werden. Die bereits von Kistler et al. beschriebenen Erkenntnisse in Verbindung mit dem bereits zuvor aufgrund seiner geringen Oberflächenenergie präferierten Kohlenstoffdioxid, führte zu dem nachfolgend beschriebenen Präparationsprozess der in dieser Arbeit erzeugten Nanostrukturen.

5.2.2 Präparation frei stehender Nanostrukturen

Die Nanostrukturen wurden, wie bereits im *Abschnitt 3.3.2* detailliert erläutert, unter Verwendung von 1,2-Dichlorethan aus dem Polykarbonat-Templat freigestellt und in mehreren Folgeschritten mit 1,2-Dichlorethan gereinigt. Um ein Kollabieren der Strukturen zu verhindern, ist es unerlässlich, die Strukturen stets innerhalb des Lösungsmittels zu bewahren. Nach gründlicher Reinigung wurden die Strukturen unter Verwendung der geringsten notwendigen Menge 1,2-Dichlorethan in einen 300 ml/250 bar Autoklav überführt, dessen Druckbehälter zuvor auf etwa -44 °C gekühlt wurde.

Eine Veranschaulichung des apparativen Aufbaus ist durch *Abbildung 5-4* detailliert dargestellt. Im direkten Anschluss wurde das 1,2-Dichlorethan durch flüssiges CO₂ ersetzt, indem der Autoklav mit CO₂ unter Verwendung einer Strömungsgeschwindigkeit von etwa 20 ml min⁻¹ befüllt wurde. Ein Rückstand von wenigen Millilitern an 1,2-Dichlorethan im Autoklaven erwies sich bei der Probenaufbereitung als akzeptabel und zeigte keinerlei Auswirkung auf die Qualität des Verfahrens.

Um sicherzustellen, dass der Autoklav möglichst vollständig befüllt werden konnte, wurde das CO₂ auf dem Weg von dem Vorratsbehälter zu dem Autoklav auf eine Temperatur zwischen -40 °C und maximal -55 °C abgekühlt. Eine Abkühlung auf Temperaturen unterhalb von -55 °C musste aufgrund der Fest/Flüssig-Phasengrenze vermieden werden.

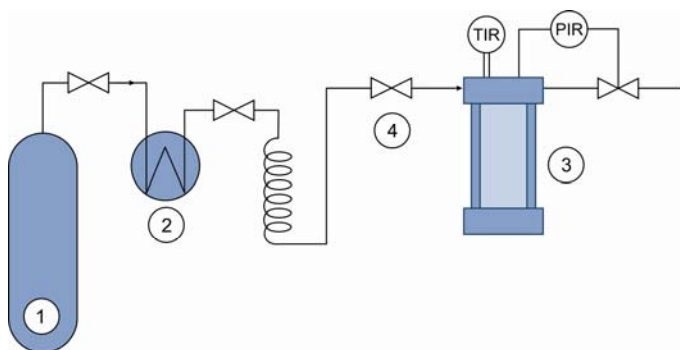


Abbildung 5-4
Apparativer Aufbau zur
Präparation frei ste-
hender Nanostrukturen
mittels Kohlenstoffdi-
oxid:

- 1 Vorratsbehälter
- 2 Kühlfalle
- 3 Autoklav
- 4 Regelventil
- TIR Temp.-Regler
- PIR Druckwächter

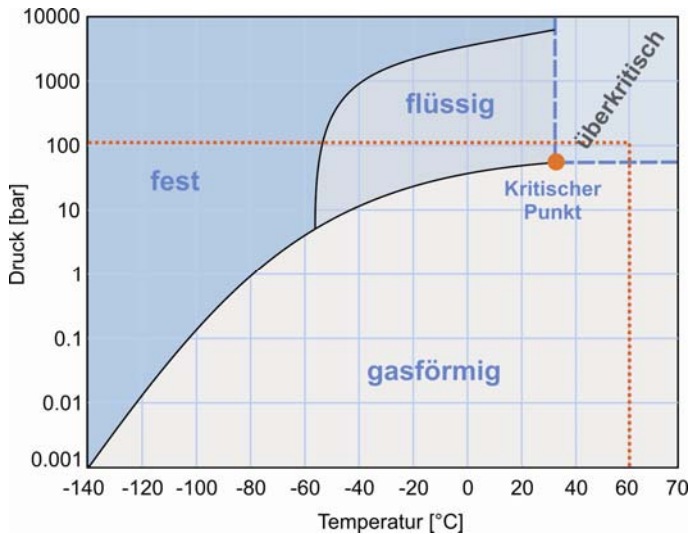


Abbildung 5-5
Phasendiagramm von Kohlenstoffdioxid, farblich gekennzeichnet; der für die Probenpräparation verwendete Temperatur/Druck-Bereich; inhaltlich nach [270].

Nachdem das 1,2-Dichlorethan durch flüssiges CO₂ ersetzt wurde, folgte eine Temperaturerhöhung mit einem Temperaturgradienten von 20 K min⁻¹, bis der verschlossene Autoklav eine Temperatur von 60 °C erreichte.

Infolge des Temperaturanstiegs erfolgte somit auch ein Anstieg des Arbeitsdrucks innerhalb des Autoklaven, welcher bei 60 °C etwa 130 bar betrug. Gemäß dem in *Abbildung 5-5* veranschaulichten Phasendiagramm von Kohlenstoffdioxid kam es hierbei zu einem Phasenübergang, an dessen Phasengrenze das flüssige CO₂ in überkritisches CO₂ überging.

Nach dem Konstanthalten von Temperatur und Druck über einen Zeitraum von 30 Minuten, wurde der Arbeitsdruck des Autoklaven zügig bis auf atmosphärischen Druck verringert, währenddessen die Temperatur unverändert bei 60 °C gehalten wurde. Hierdurch erfuhr das überkritische CO₂ eine direkte Phasenumwandlung in gasförmiges CO₂, ohne dem üblichen Phasenverhalten unter Normaldruck (gasförmig → flüssig → fest) zu folgen, wie aus *Abbildung 5-5* durch die optisch hervorgehobenen Bedingungen zu ersehen ist.

5.3 ERFOLGREICH VERÄNDERTE STRUKTURGEOMETRIE

Das erfolgreiche Ergebnis der zuvor beschriebenen Probenaufbereitung kann anhand der nachfolgenden HREM-Aufnahmen nachgewiesen werden. Die in *Abbildung 5-6* dargestellten, nach herkömmlicher Probenpräparation aus dem Templat entfernten Strukturen wurden zum direkten Vergleich den mit der hier vorgestellten Präparationsmethode behandelten Strukturen (*Abbildung 5-7*) gegenüber gestellt.

Aus den beiden Aufnahmen ist der erzielte Unterschied in der Strukturgeometrie und im Gesamtaufbau deutlich zu erkennen. Aufgrund des gleichgerichteten und engen Strukturaufbaus gehen optische Details der unteren HREM-Aufnahme durch Einfluss des Moiré-Effekts verloren.

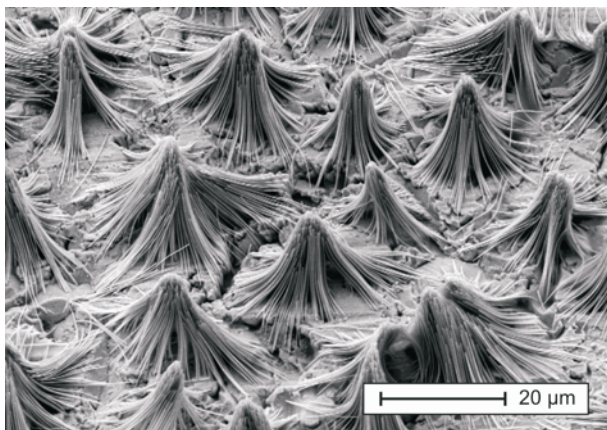


Abbildung 5-6

Mittels 1-2-Dichlormethan auf herkömmliche Weise aus dem Polykarbonat-Templat entfernte Nanostrukturen. Die Aggregation der Nanostrukturen in Form von Bündelungen ist deutlich zu erkennen.

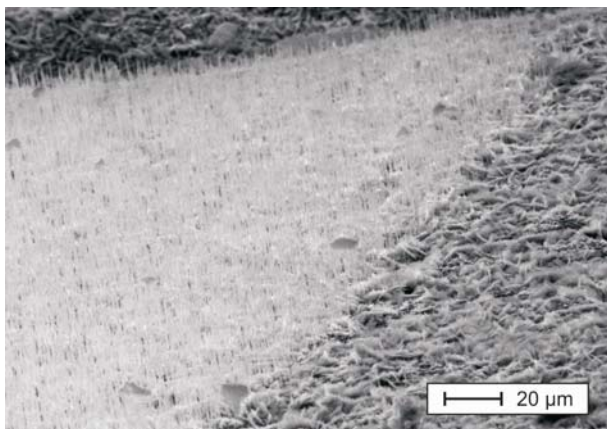


Abbildung 5-7

Großflächiger Bereich von Nanograsstrukturen nach Aufbereitung im Autoklaven mittels Verwendung von flüssigem Kohlenstoffdioxid. Insbesondere ist der Unterschied zwischen bestrahlter und unbestrahlter Templatfläche anhand der strukturfreien Areale zu erkennen.

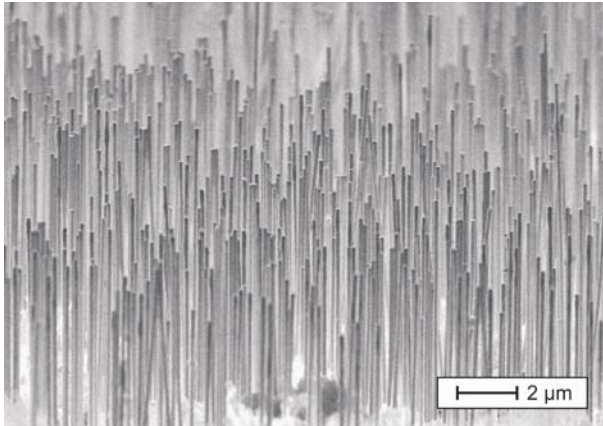


Abbildung 5-8

Nach Entfernen des Templats sowie weitergehender Aufbereitung im Autoklaven unter Verwendung von flüssigem Kohlenstoffdioxid frei stehende Nanostrukturen.

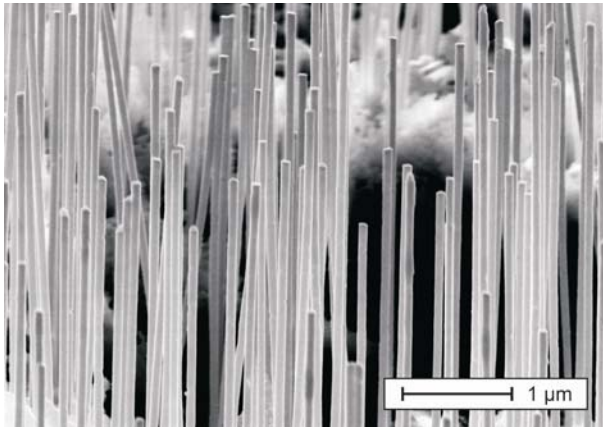


Abbildung 5-9

Detailaufnahme frei stehender Nanostrukturen. Die Strukturen sind entgegen den vorhergehenden Bündelungen überaus geradlinig und nahezu vollkommen vertikal frei stehend.

Bei vergrößerter Betrachtung eines Nanograsareals, dargestellt durch *Abbildung 5-8*, wird die Vielzahl der vertikal frei stehenden Strukturen deutlich. Die Strukturen besitzen eine aufrechte, nahezu vollständig ungekrümmte Geometrie. Dies wird durch die detaillierte Darstellung in *Abbildung 5-9* präzisiert.

Aus sämtlichen Abbildungen, welche die Nanogras-Strukturen zeigen, geht hervor, dass die Strukturen – entsprechend den ins Templat eingebrachten Poren – orthogonal zum Substrat ausgerichtet sind. Dies bestätigt die Anwendbarkeit des beschriebenen Verfahrens, mit welchem es ermöglicht wird, nanoskalierte Komposit-Strukturen ohne auf deren Geometrie Einfluss nehmende Kräfte aus dem Templat zu befreien.

5.4 FAZIT

Die aus bisherigen Arbeiten und dem vorangegangenen Kapitel dieser Arbeit bekannten kollabierten Strukturen konnten in eine dichte homogene Anordnung von Nanostrukturen gebracht werden. Die Aggregation der Strukturen wurde vollständig unterbunden und frei stehende deformationsfreie Strukturen erzeugt. Die *Abbildungen 5-7 bis 5-9* zeigen dementsprechend frei stehende, templatbedingt statistisch verteilte, nicht deformierte Nanostrukturen mit einem hohen Länge/Durchmesser-Aspektverhältnis.

Entsprechend der im Verlauf dieses Kapitels genannten Literatur und dem hieraus entwickelten Verfahren scheint der Beweis erbracht, dass es sich bei der Aggregation der Nanostrukturen nicht um einfache Agglomeration der Strukturen untereinander, sondern vielmehr um einen Deformationsvorgang in Folge der Einwirkung externer mechanischer Kräfte handelt.

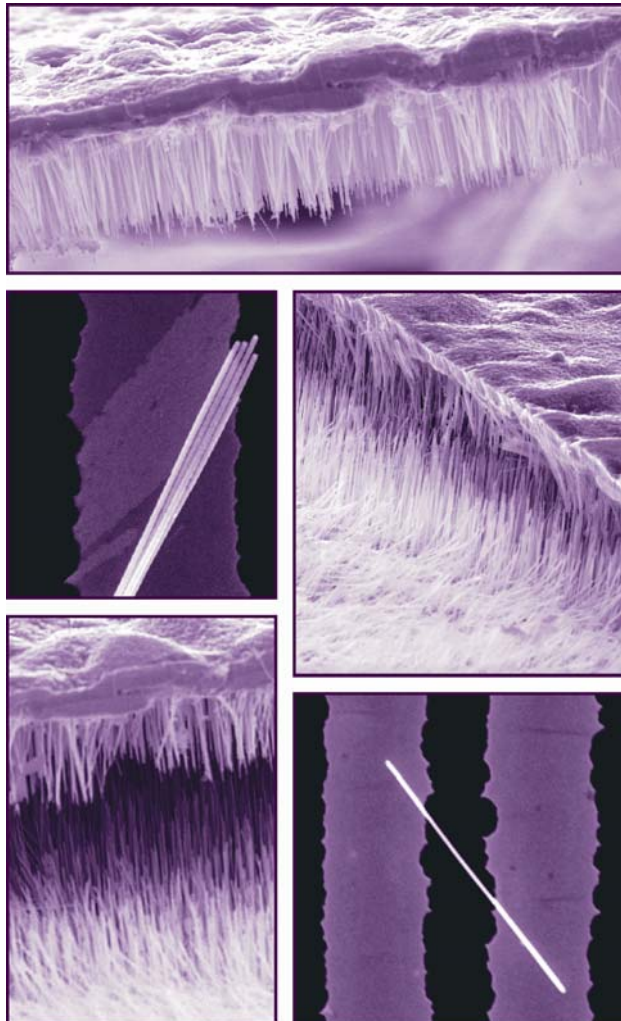
Die von Maurer in seiner Arbeit [193] getroffene Aussage, dass nur die zu einem Bündel kollabierten Strukturen in Form von Nanodrähten im Vergleich zu einzelnen Drähten ein mechanisch stabiles Gebilde darstellen, konnte unter Anwendung der hier vorgestellten Präparation präzisiert werden. Während in der Arbeiten von Maurer u. a. zylindrische Nanostrukturen, obgleich Nanoröhren oder -drähte, bereits mit einem Aspektverhältnis ab 1:85 kollabieren, ergeben mit dem beschriebenen Verfahren präparierte Template stabil frei stehende Nanostrukturen mit Aspektverhältnissen von bis zu 1:375.

Das zuvor beschriebene Verfahren ist materialunabhängig und somit auch auf metallische Nanostrukturen anwendbar.

Frei stehende und parallel angeordnete Nanostrukturen inspirieren zur Konstruktion einer Vielzahl neuer und bestehender Anwendungen. Insbesondere die als Funktionsmaterialien charakteristischen Metalloxid-Strukturen bieten im Bereich der Fotovoltaik und Brennstoffzellen sowie in der Energiespeicherung bei Batterien und Kondensatoren aufgrund ihrer Anordnung und im Ganzen frei zugänglichen Oberfläche ausgezeichnete Einsatzmöglichkeiten.

EXPLORATION DES ANWENDUNGSPOTENZIALS NEUARTIGER NANOSTRUKTUREN

- 6.1 OPTIMIERTE FOTOKATALYSE DURCH RUTIL/ANATAS
PHASENTRANSFORMATION
- 6.2 $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{EPOXID}$ NANOKOMPOSIT-KONDENSATOR
- 6.3 SUPERSENSITIVE EXPLOSIVSTOFFSENSORIK



6.1 OPTIMIERTE FOTOKATALYSE DURCH RUTIL/ANATAS-PHASENTRANSFORMATION

Ende des letzten Jahrhunderts wurde die fotokatalytische Aktivität des TiO_2 bereits mehrfach beschrieben und untersucht [271-273]. In den frühen 1990er Jahren vertraten Bickley et al. [274] die Hypothese einer erhöhten fotokatalytischen Aktivität von Mischphasen-Katalysatoren gegenüber der reinen Anatas-Modifikation. Seit etwa der gleichen Zeit wird ein fotokatalytisches Mischphasensystem basierend auf einer Mischung von Rutil- und Anatas-Nanopartikeln namens Aeroxide® P25 durch die Evonik-Degussa GmbH als Fotokatalysator vermarktet. In den letzten Jahren befassten sich mehrere Studien mit Mischphasensystemen und beschrieben in gleicher Weise deren erhöhte fotokatalytische Aktivität [275, 276].

Erstmals wurden die Hintergründe der verstärkten fotokatalytischen Aktivität durch Hurum et al. [277] untersucht. Im Weiteren wurden verbesserte fotokatalytische Eigenschaften bei TiO_2 -Fotokatalysatoren mit einem Rutil/Anatas-Verhältnis von 1:4 durch Martinez et al. dokumentiert [278]. Infolge dieser in der Literatur benannten Eigenschaften wurde nachfolgend untersucht, in welcher Weise die in der vorliegenden Arbeit erzeugten Nanoröhren der Anatas-Modifikation in deren Phasenkompositionen verändert werden können.

6.1.1 Experimentelles

6.1.1.1 *Präparation der Temperproben*

Die in dieser Untersuchung verwendeten TiO_2 -Nanoröhren wurden analog dem zuvor beschriebenen Verfahren zur Präparation von ZnO -Nanoröhren hergestellt. Nach erfolgter Deposition wurden die Template entsprechend der in *Abschnitt 3.3.1* für Bulkmaterialien beschriebenen Vorgehensweise aufgelöst und vom Polykarbonat befreit.

Die freigelegten Nanoröhren wurden zur besseren Handhabung auf einer hitzebeständigen ebenmäßigen Unterlage, wie z. B. einem Silizium-Wafer, platziert und das verbliebene 1,2-Dichlorethan durch Trocknung an Luft entfernt. Das Trägermaterial mit den darauf befindlichen Röhren wurde in einem Rohrofen

bei 583 °K unter atmosphärischen Normalbedingungen für unterschiedliche Zeiträume bis zum Erhalt eines Rutil/Anatas-Verhältnisses von 1:4 getempert.

6.1.1.2 Charakterisierung

Nachdem die Röhren als solche mittels HREM charakterisiert wurden, konnten diese bezüglich ihrer Phasenzusammensetzung mittels Röntgenstrukturanalyse (XRD) untersucht werden. Hierzu wurden die Röhren unter Verwendung von Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 71,07$ pm) im 2θ -Bereich von 5° bis 40° gescannt. Die Winkelauflösung betrug $0,02^\circ$ mit einer Integrationsdauer von drei Sekunden. Aufgrund der für die Analyse notwendigen Substanzmenge wurden für jede Analyse 20 Template verwendet, um eindeutige Beugungsreflexe zu erhalten.

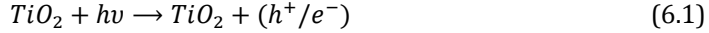
6.1.1.3 Fotokatalytische Aktivität

Die aufbereiteten und für eine Dauer von 25 Minuten bei $T = 583$ K getemperten TiO₂-Nanoröhren wurden in 2 ml einer wässrigen Methylenblaulösung ($c = 1,3 \cdot 10^{-5}$ mol/L) suspendiert, welche zuvor mittels HCl ($w = 25$ %) auf $pH = 2$ eingestellt wurde. Einer Arbeit von Yao et al. wurde entnommen, dass sich die Effizienz der Fotodegradation von Methylenblau in der Folge $pH\ 2 \rightarrow pH\ 9 \rightarrow pH\ 7$ verringert und die besten Resultate bei einem pH -Wert von $pH = 2$ zu erwarten sind [279].

Entsprechend der Röhrenwandstärke von 10 nm bei einem Röhrenaußendurchmesser von 80 nm, der Templatdicke von 30 μ m und der Strukturdichte von $1 \cdot 10^8$ Röhren/cm² ergab sich bei Verwendung von fünf Templaten mit einer Fläche von jeweils 4,9 cm² eine Konzentration von $\beta = 0,4$ g/L Fotokatalysator je Probe. Die Volumenkonzentration des Farbstoffs sowie die Verhältnisse von Farbstoff zu Fotokatalysator innerhalb der Suspension wurden auf bestehende Arbeiten ausgerichtet, um die erhaltenen Ergebnisse vergleichen zu können. Nach 5-minütiger Beschallung im Ultraschallbad waren die Proben zur UV-Bestrahlung vorbereitet.

Der allgemeine Wirkungsmechanismus der Fotokatalyse und der daraus folgenden Farbstoffdegradation kann wie folgt beschrieben werden: Durch Anregung des Titandioxids mit Photonen, deren Energie größer ist als die Bandlücke E_g des TiO₂ (3,03 eV Rutil bzw. 3,15 eV Anatas [280]), werden gemäß *Glei-*

chung 6.1 im Leitungsband Elektronen e^- und im Valenzband positive Elektronenlöcher h^+ generiert.



Die Rückkehr in den Grundzustand erfolgt im ungünstigsten Fall durch Rekombination im Festkörper. Dies ist insofern nicht wünschenswert, da hierbei keine fotokatalytische Reaktion innerhalb der Lösung erfolgt. Idealerweise reagiert das Loch im Valenzband h^+ mit Elektronendonatoren (H_2O/OH^-) der Lösung an der Oberfläche einer TiO_2 -Nanoröhre, wonach, mechanistisch betrachtet, die nachfolgenden Reaktionen möglich sind



Die hierbei generierten $\bullet OH$ und $\bullet O_2^-$ Radikale reagieren mit dem Methylenblau-Farbstoff in der Lösung und führen zu einer Degradation desselben [281]. Zusätzlich zu den Radikalreaktionen mit den Farbstoffmolekülen reagieren die Radikale untereinander unter Bildung von Wasserstoffperoxid gemäß Gleichung 6.5, welches ebenfalls zur Degradation des Farbstoffs beiträgt.



Der Literatur ist zu entnehmen, dass die fotokatalytische Degradation von Methylenblau unter Einfluss von UV-Licht signifikant höher ist als unter Einfluss von Sonnenlicht [282].

Aufgrund der Degradationseffizienz und der daraus folgenden Zeitersparnis wurde die fotokatalytische Aktivität der TiO_2 -Nanoröhren mittels einer wässrigen Methylenblaulösung unter Einwirkung von UV-Licht ermittelt. Die UV-Lichtquelle bestand aus sechs Kaltkathodenröhren, welche im Abstand von 3 cm

parallel zueinander angeordnet waren und somit eine gleichmäßig diffuse Probenbestrahlung ermöglichten. Die Röhren besaßen ein Emissionsspektrum von 280-425 nm mit einer dominierenden Wellenlänge bei 315 nm und einer Gesamtstrahlungsleistung von 54 W.

Die mit der Suspension beladenen Probengefäße wurden gleichmäßig im Strahlbereich der Lichtquelle, mit einem Abstand von 20 cm zu dieser, verteilt. Unter Berücksichtigung der Absorptionsfläche der Probengefäße betrug die relative Lichtleistung 50 mW/cm² für jede Probe. Sowohl die Proben als auch die TiO₂-freien Referenzproben wurden zeitgleich der UV-Strahlung ausgesetzt und in Abständen von 10 Minuten aus dem Strahlbereich entfernt, abgedunkelt und untersucht.

Zur Bestimmung der fotokatalytischen Degradation des Farbstoffs Methylenblau wurden die bestrahlten Proben mittels eines UV/Vis-Spektrometers (Lambda 900 PerkinElmer) über den Wellenlängenbereich von 400-800 nm im direkten Anschluss an deren Bestrahlung untersucht. Die aus den Spektren resultierende Fotodegradation D_F wurde mittels folgender Gleichung berechnet:

$$D_F = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \cdot 100 \quad (6.6)$$

wobei A_0 die Absorption bei Messbeginn ohne Bestrahlung zum Zeitpunkt $t = 0 \text{ Min.}$ und A_t die Absorption nach erfolgter Bestrahlung mit der Dauer t darstellen.

6.1.2 Resultate und Diskussion

6.1.2.1 Temperprozess zur gezielten Phasenumwandlung

Die Auswirkungen des Temperatureinflusses von $T = 583 \text{ K}$ auf die Anatas-Nanoröhren über einen Zeitraum von 25 Minuten hinweg werden aus den Röntgendiffraktogrammen in *Abbildung 6-1* ersichtlich. Ausgehend von Nanoröhren der Anatas-Modifikation zeigt sich mit zunehmender Dauer der Temperatureinwirkung eine Phasenumwandlung verbunden mit der Ausbildung von Rutil-Reflexen. Besonders deutlich heben sich hierbei die (110), (101) sowie (111) Reflexe der Rutil-Modifikation hervor. Gleichermaßen bilden sich mit an-

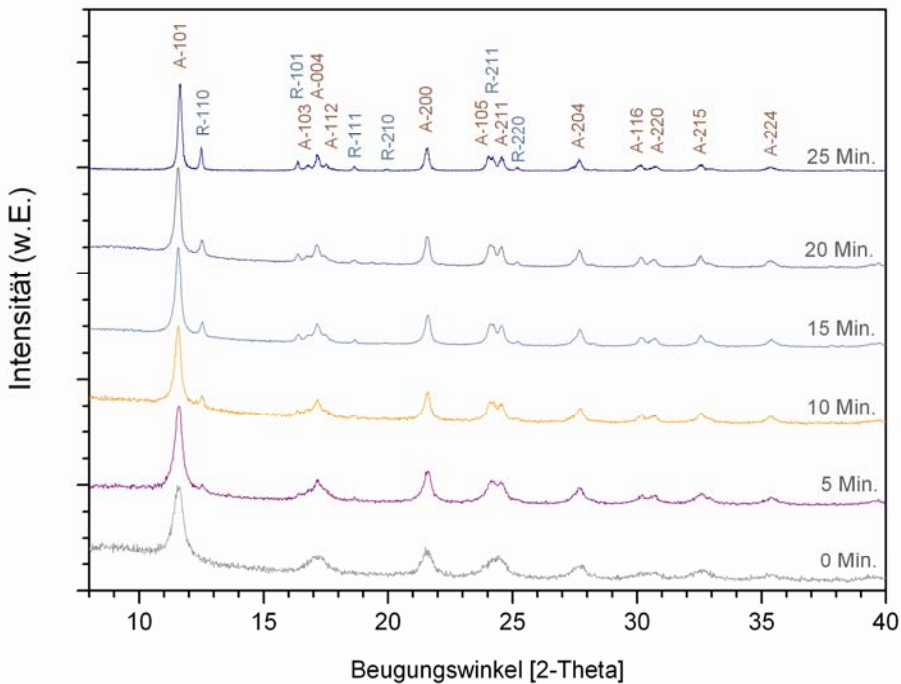


Abbildung 6-1 Röntgendiffraktogramme⁷ hergestellter TiO₂-Nanoröhren mit steigender Temperdauer ausgehend von Anatase-Nanoröhren. Erstellt unter Verwendung von Mo-K α -Strahlung mit $\lambda = 71,07$ pm.

dauerndem Temperatureinfluss zudem bei (101), (200) und (204) schärfere Anatase-Reflexe aus, wodurch auf eine Rekristallisation innerhalb der Nanoröhren geschlossen werden kann. Insbesondere zeigt das Diffraktogramm der ungetemperten Anatase-Modifikation bei $2\theta = 16,5-17,5^\circ$ und $2\theta = 24-25^\circ$ besonders breite Reflexe, so dass aus diesen keine exakten Reflexlagen entnommen werden können.

Bei fortschreitender Temperdauer ordnen sich die Kristallite aus den zuvor breiten Anatase-Reflexen unter Ausbildung schärferer (103), (004), (112) sowie (105) und (211) Reflexe um. Im Verlauf des Temperprozesses bilden sich in diesem 2θ -Bereich zudem gut aufgelöste Rutil (101) und (211) Reflexe aus.

⁷ Mein Dank gilt an dieser Stelle Jean-Christophe Jaud für die Unterstützung bei den Röntgenstrukturuntersuchungen

Tabelle 6-1 Resultate des Temperprozesses bei 583 K an Luft und unter Normaldruck, errechnet aus den Pulverdiffraktogrammen in *Abbildung 6-1*.

Temperdauer [min]	Massenanteil Rutil-Phase [%]	Massenanteil Anatas-Phase [%]	Massen- verhältnis Rutil/Anatas
0	0	100	-
5	4,15	95,85	~ 1:23
10	9,22	90,78	~ 1:10
15	13,13	86,87	~ 1:7
20	15,55	84,45	~ 1:5
25	19,88	80,12	~ 1:4

Mit Voranschreiten der sich ausbildenden Phasenumwandlung und Rekristallisation werden die Reflexe der Rutil-Phase zunehmend größer, während sich die der Anatas-Phase entsprechend verringern. Die vorbezeichneten Reflexlagen sowie die im Temperprozess entstandenen Massenanteile der Rutil/Anatas-Mischphasenröhren wurden unter Zuhilfenahme der ICDD-Datenbank ausgewertet und berechnet [283, 284]. Hieraus resultierende Rutil- und Anatas-Massenanteile sowie die Rutil/Anatas-Massenverhältnisse sind in *Tabelle 6-1* dargestellt.

Weiterhin sind in dem Diagramm der *Abbildung 6-2* die Daten aus *Tabelle 6-1* zugehörig zur Temperdauer aufgetragen. Das Diagramm zeigt, dass die Rutil/Anatas-Phasenanteile der Nanoröhren frei nach den jeweiligen Notwendigkeiten der gewünschten Anwendung modifiziert werden können. In guter Linearität konnten die Anatas-Nanoröhren mit einer Modifikationsrate von $0,82 \text{ \% min}^{-1}$ in Rutil umgewandelt werden.

Der Temperprozess wurde dahingehend entsprechend modifiziert, so dass nach 25-minütiger Temperatureinwirkung von $T = 583 \text{ K}$ an Luft und Normaldruck der Massenanteil an Rutil in Höhe von $w = 19,88 \text{ \%}$ erreicht werden konnte. Unterhalb von $T = 570 \text{ K}$ konnte keine Phasenumwandlung festgestellt werden. Aufgrund der in der Literatur beschriebenen höchsten Effizienz von TiO_2 -Fotokatalysatoren mit einem Rutil/Anatas-Verhältnis von 1:4 wurde der weitere Verlauf der Rutil Phasenbildung nach Erreichen dieses zuvor angestrebten Massenanteils nicht weiter untersucht.

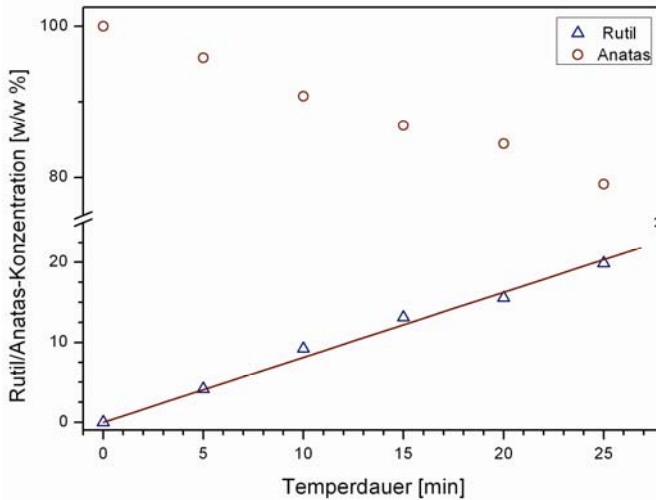


Abbildung 6-2
Kalzinationsdauer und das daraus resultierende Rutil/Anatas-Massenverhältnis der TiO_2 -Nanoröhren bei einer Temperatur von 583 K unter Normalbedingungen.

Es konnte gezeigt werden, dass eine Anatas- zu Rutil-Phasentransformation innerhalb von Nanostrukturen bereits bei Temperaturen von nur $T = 583 \text{ K}$, entgegen der aus der Literatur bekannten Phasenumwandlungstemperatur von etwa $T = 800 \text{ K}$ oder höher [285-287], stattfindet. Die bei 1/3 niedrigerer Temperatur einsetzende Phasenumwandlung ist mit der von Karim in einer Arbeit über Goldnanodrähte [186] beschriebenen Reduktion des Schmelzpunkts vergleichbar. Dieser dokumentierte eine vor dem für makroskopische Goldgefüge bekannten Schmelzpunkt von $T = 1337 \text{ K}$ eintretende Schmelze an Nanodrähten. Bei dessen Untersuchungen lag der Schmelzpunkt der Golddrähte bei etwa $T = 573 \text{ K}$, so dass diese Schmelztemperatur nur etwa die Hälfte der bekannten Schmelztemperatur betrug.

6.1.2.2 Fotokatalytische Aktivität

Die erhöhte Effizienz von Fotokatalysatoren auf Basis von Titandioxid mit einem Rutil/Anatas-Verhältnis von 1:4 wurde, wie bereits zuvor belegt, in der Literatur ausführlich beschrieben. Daher wurden zur Untersuchung des fotokatalytischen Potenzials der hergestellten Misch-Phasen Nanoröhren ebenfalls Röhren mit diesem Phasenverhältnis verwendet.

Vor und direkt nach der Zugabe des Fotokatalysators wies die Methylenblau-Lösung eine für den Indikator typische intensive Blaufärbung auf. Mit voran-

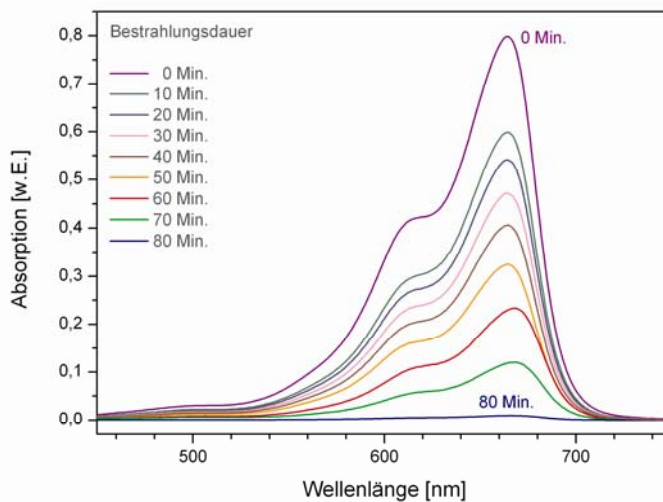
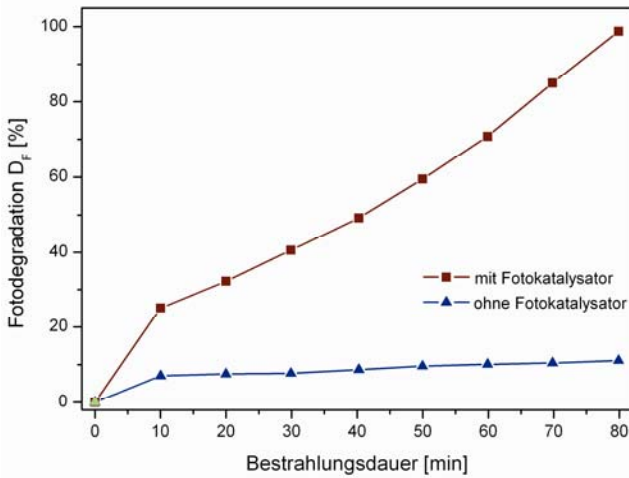


Abbildung 6-3
 UV/Vis-Spektren der Degradation des Farbstoffs Methylblau durch UV-Licht-Einwirkung unter Anwesenheit von Misch-Phasen-TiO₂ Nanoröhren.

schreitender Einflussdauer des UV-Lichts auf die mit Misch-Phasen-TiO₂-Nanoröhren versetzte Indikatorlösung zeigte sich eine optische Aufhellung der Suspension. Nach 80-minütiger Bestrahlung zeigte sich die zuvor tief blaue Suspension in einer milchig weißen Varietät. Das Resultat dieser fotokatalytischen Degradation von Methylblau unter UV-Licht-Einwirkung ist in *Abbildung 6-3* dargestellt. Die Abbildung gibt das charakteristische UV/Vis-Spektrum von Methylblau mit einem Absorptionsmaximum bei $\lambda = 664$ nm wieder.

Es wird ersichtlich, dass die Absorptionsfähigkeit der Methylblaulösung mit fortschreitender Bestrahlungsdauer abnimmt, welches mit der erwarteten Degradation des Farbstoffs übereinstimmt. Entsprechend der nach 80 Minuten UV-Licht-Einwirkung augenscheinlich entfärbten Röhrensuspension zeigt auch das zugehörige Spektrum eine nahezu vollständige Degradation des Farbstoffs Methylblau.

Die jeweils zur Belichtungszeit zugeordneten Absorptionsmaxima bei $\lambda = 664$ nm und der daraus resultierenden Degradation, werden in *Abbildung 6-4* in Form einer Degradation/Zeit-Kurve grafisch dargestellt. Es zeigt sich, dass bei Abwesenheit des Fotokatalysators am Ende der Belichtungszeit nur $w = 11,1$ % des Farbstoffs degradiert wurden, während der Farbstoff unter Anwesenheit der fotokatalytisch aktiven Nanoröhren mit $w = 98,8$ % nahezu vollständig degradiert vorliegt.

**Abbildung 6-4**

Auswirkungen der Fotodegradation des Farbstoffs Methylenblau durch UV-Licht-Einwirkung, im Vergleich unter Anwesenheit von Misch-Phasen-TiO₂-Nanoröhren und ohne Fotokatalysator.

Mit zunehmender Bestrahlungsdauer zeigt die Degradationskurve unter Verwendung fotokatalytisch aktiver Nanoröhren eine größere Steilheit. Dies lässt sich mit dem sich ändernden Verhältnis der durch die bestrahlten Nanoröhren kontinuierlich generierten oxidativen Radikale und der persistent verminderten Konzentration an Methylenblau-Molekülen begründen. Der Kurvenverlauf im Bereich zwischen dem Beginn der Probenbestrahlung mit UV-Licht und dem Messpunkt nach $t = 10$ Minuten weist eine erhöhte Steilheit im Vergleich zum danach folgenden Kurvenverlauf auf.

Wasser enthält bei Raumtemperatur gelösten Sauerstoff in einer Konzentration von bis zu $\beta = 8,5$ mg/L. Es ist daher anzunehmen, dass der in der Lösung vorliegende Sauerstoff unter Einwirkung von UV-Licht mit den Doppelbindungen des Farbstoffs reagiert, bis der Sauerstoff aufgebraucht ist. Sobald der gelöste Sauerstoff verbraucht ist, findet ohne Anwesenheit des Fotokatalysators nur noch geringe Farbstoffdegradation statt, welche der UV-Strahlung zugeordnet werden kann.

Bei Präsenz fotokatalytischer Nanoröhren zeigt sich eine noch höhere Steilheit in dem Anfangsbereich der Degradation/Zeit-Kurve. Zusätzlich zur vorhandenen Sauerstoffdegradation des Farbstoffs findet nun bereits zu Beginn der Bestrahlung Fotodegradation statt. Weiterhin adsorbieren Methylenblaumoleküle an den Röhrenoberflächen. Die adsorbierten Farbstoffmoleküle gehen keine

Wechselwirkungen mit der für Methylenblau charakteristischen Wellenlänge von $\lambda = 664 \text{ nm}$ ein und erhöhen in deren Folge die Transmission bei der UV/Vis-Messung in diesem Bereich.

Basierend auf dem Modell der „Rutil-Antenne“ von Hurum et al. erreichen TiO_2 -Rutil/Anatas-Mischphasensysteme einen effizienten intergranularen Ladungstransfer und eine wirkungsvolle Ladungstrennung mit daraus folgender erhöhter fotokatalytischen Aktivität im Vergleich zu reinen Anatas-Fotokatalysatoren [277].

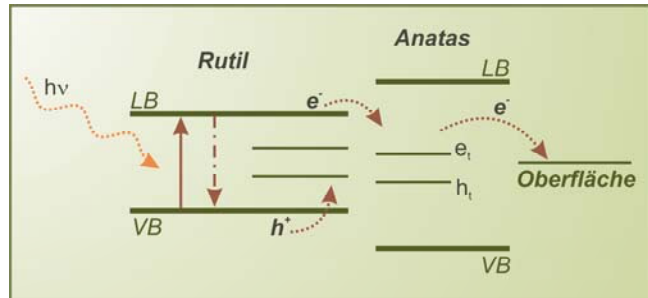


Abbildung 6-5 Banddiagramm nach dem von Hurum et al. entwickelten „Rutil-Antennen“ Modell, inhaltlich nach [277].

In dem Modell der „Rutil-Antenne“ fängt das Rutil zusätzliche Photonen ein und transferiert die daraus generierten Elektronen zum Anatas. Rutil reagiert mit einer Bandlücke entsprechend 415 nm [280] bereits auf längere Wellenlängen gegenüber Anatas mit 388 nm [280]. Die photonischen Prozesse des reinen Anatas bleiben von der Rutil-Antenne unberührt und finden zusätzlich statt. Das aus diesem Model resultierende Banddiagramm ist in *Abbildung 6-5* dargestellt.

Durch die Rutil/Anatas-Kombination wird das Wirkungsspektrum des Fotokatalysators von Wellenlängen kleiner 388 nm auf Wellenlängen bis zu 415 nm erweitert und somit aus dem reinen UV-Bereich in den angrenzenden Bereich des sichtbaren Lichts hin verschoben. Dies erklärt die erhöhte Effizienz der Mischphasen-Fotokatalysatoren, wie z. B. die des Aerosil® P25 von Evonik-Degussa.

Im Vergleich zu den bereits existierenden Untersuchungen bezüglich einer TiO_2 /Methylenblau-Fotodegradation unter Verwendung von Aerosil® P25 [279, 288], weisen die in dieser Arbeit erzeugten Rutil/Anatas-Mischphasen-Nanoröhren, bei vergleichbaren Volumenkonzentrationen von Katalysatormaterial und Farbstoff, eine um mindestens 50% verkürzte Dauer der Farbstoffdegradation auf.

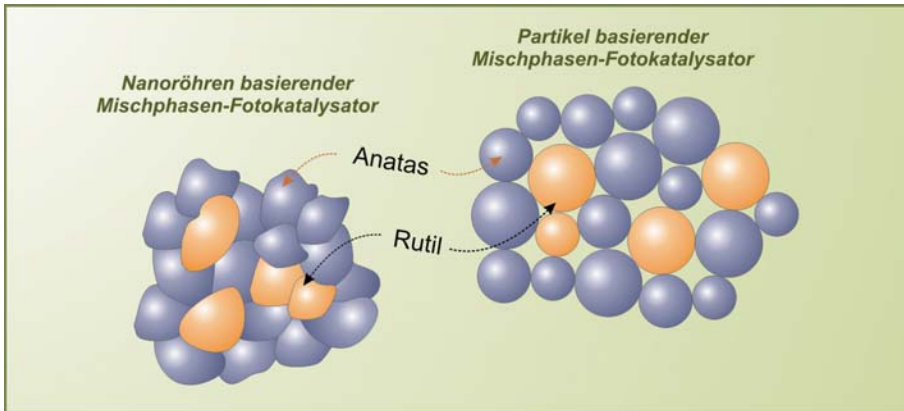


Abbildung 6-6 Illustration der Rutil/Anatas-Grenzflächen in den erzeugten Nanoröhren im Vergleich zu Partikel basierenden Mischphasen-Fotokatalysatoren.

Die erhöhte Fotoaktivität der Rutil/Anatas-Nanoröhren ist in den nanoskalierten Mischphasenkristalliten, welche die sehr dünnen Röhrenwandungen ausbilden, begründet.

Im Detail betrachtet, weisen partikuläre Mischphasenkatalysatoren eine erhöhte Ladungsträgerrekombination auf, da die fotoinduzierten Ladungen größere Distanzen zurücklegen müssen, bevor diese auf einen attraktiven Anataspartikel treffen. Aufgrund dessen ist das Rutil in derartigen System weniger aktiv in den Prozess eingebunden. Ausschlaggebend für die zu überwindenden Distanzen sind die Kristallitgrößen von Rutil und Anatas. Zusätzlich sind Anzahl und Größe der Kontaktflächen zwischen den beiden Phasen maßgeblich für den Zeitraum des Ladungstransports.

Bezüglich der Kristallitgrößen des Aerosil® P25 sind in der Literatur unterschiedliche Angaben zu finden. Evonik-Degussa gibt in ihren Unterlagen eine Kristallitgröße von ~21 nm an. Die von Bakardjeva et al. durchgeführte Untersuchung des Aerosil® P25 ergab Kristallitgrößen von 20,5 nm für Anatas und 30,5 nm für Rutil [289]. Unter Berücksichtigung weiterer Quellen können die Kristallitgrößen des Aerosil® P25 in einem Größenbereich von ca. 20-30 nm klassifiziert werden [290, 291]. Die Kristallitgrößen innerhalb der erzeugten Nanoröhren entsprechen in ihrer Größe maximal der Röhrenwandstärke, welche in der vorliegenden Untersuchung 10-12 nm betrug. *Abbildung 6-6* veranschaulicht schematisch die geometrische Situation innerhalb der Röhrenwan-

dung und des Aerosil® P25-Systems. In der Illustration werden die Unterschiede der Phasenkontakte zwischen einem partikulären System und den erzeugten Mischphasen-Nanoröhren verdeutlicht.

Im Inneren der nur wenige Nanometer starken Röhrenwände können die foto-induzierten Ladungsträger durch die kurzen Distanzen innerhalb der nur wenige Nanometer großen Kristallite schneller transferiert werden als im partikulären Mischphasensystem. Durch die verkürzten Wegstrecken und die größeren Kontaktflächen zwischen den Rutil- und Anatas-Kristalliten wird die Wahrscheinlichkeit der vorzeitigen Ladungsträgerrekombination verringert. Als Resultat einer geringeren Rekombinationsrate der Ladungsträger steht eine erhöhte Anzahl freier Elektronen an der Anatasoberfläche zur Verfügung, womit die erhöhte fotokatalytische Aktivität der Rutil/Anatas-Mischphasen-Nanoröhren erklärt werden kann.

6.1.3 Fazit

Eine phasenselektive Synthese von Rutil/Anatas-Mischphasen-Nanoröhren unter Anwendung chemisch-reduktiver Abscheidung mit anschließendem Kurzzeittempern bei $T = 583\text{ K}$ konnte erfolgreich entwickelt werden. Es wurde gezeigt, dass bei Kristalliten im unteren nanoskaligen Bereich die Phasenumwandlung bei nur 1/3 der üblichen Phasenumwandlungstemperatur eintritt. Die Phasenzusammensetzung der TiO_2 -Nanoröhren kann entsprechend der späteren Verwendung anwendungsspezifisch kontrolliert modifiziert werden. Die in der Literatur bereits benannte Steigerung der fotokatalytischen Aktivität durch Rutil-Zugaben zu Anatas-Fotokatalysatoren erscheint von der Partikelgröße der einzelnen Phasenanteile abhängig. Die synthetisierten fotokatalytischen Nanoröhren mit Wandstärken im unteren Nanometerbereich zeichnen sich durch entsprechend kleine Kristallitgrößen der beiden TiO_2 -Modifikationen aus. Durch diese kleinen Kristallitgrößen sowie die relativ großen Kontaktflächen resultiert erhöhte fotokatalytische Aktivität der Nanoröhren.

Nach aktuellem Kenntnisstand zeigen die in dieser Arbeit synthetisierten Rutil/Anatas-Mischphasen-Nanoröhren, verglichen mit bereits publizierten Resultaten, weitaus effizientere fotokatalytische Eigenschaften.

6.2 $\text{TiO}_2/\text{PT}/\text{EPOXID}$ NANOKOMPOSIT-KONDENSATOR

Ein Kondensator⁸ besteht in seinem strukturellen Aufbau im klassischen Sinne aus zwei parallel angeordneten und elektrisch leitenden Platten, welche durch ein elektrisch isolierendes Material, einem sog. Dielektrikum, voneinander getrennt sind. In seiner Funktion als passives elektronisches Bauelement ist ein Kondensator in der Lage, elektrische Ladungen sowie die mit diesen verbundenen Energiemengen zu speichern und bei Bedarf wieder abzugeben.

In der Vergangenheit fanden Kondensatoren überwiegend in elektronischen Schaltungen Verwendung. Auch heute übersteigt bei nahezu jedem elektronischen Gerät die Zahl der auf einer Platine aufgebrachten elektronischen Passivbauteile, wie z. B. Widerstände, Spulen und Kondensatoren, die Anzahl verwendeter integrierter Schaltungen [292]. Der zunehmenden Verkleinerung elektronischer Geräte folgte die Erfordernis, entsprechend kleinere passive Bauelemente zu erhalten. Hieraus ergibt sich im Falle der Kondensatoren die Notwendigkeit nach stetig steigenden Energiespeicherdichten.

Allerdings beschränkt sich die potenzielle Anwendbarkeit von Kondensatoren aus heutiger Sicht nicht nur auf den Aufbau elektronischer Platinen. Kondensatoren sind überwiegend leichter als Akkumulatoren und besitzen zudem eine längere Lebensdauer. Nicht selten behalten die in einem Konsumprodukt eingebauten Kondensatoren ihre lebenslange Funktionsfähigkeit. Bis vor wenigen Jahren konnten jedoch Kondensatoren, aufgrund ihres Vermögens nur geringe Mengen an Energie zu speichern, Batterien nicht ersetzen.

Mit Entwicklung der auf Nanotechnologie basierender sogenannter Ultra-Kondensatoren steigen sowohl das Interesse als auch das Engagement, Kondensatoren mit batterieüberschreitenden Energiedichten herzustellen [293]. Bis dato gibt es eine Vielzahl unterschiedlicher Ansätze, dieses Vorhaben zu realisieren. So wären an dieser Stelle z. B. die von Stoller et al. hergestellten, auf Graphen basierenden, Elektrolyt-Kondensatoren zu nennen [294]. Aufgrund der

⁸ Der erste bekannte Kondensator wurde im Jahre 1745 durch Ewald Jürgen Georg von Kleist in Cammin sowie – unabhängig von diesem – abermals im Jahre 1746 durch den Physiker Pieter van Musschenbroek in Leiden entdeckt.

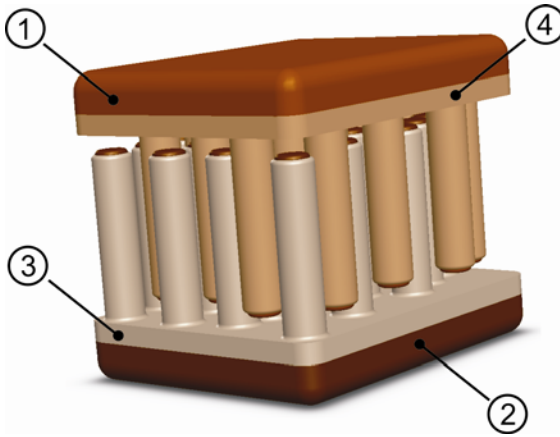
hohen Dielektrizitätskonstante einiger Metalloxide konzentrierten sich viele Arbeiten auf die Verwendung von RuO₂ [295-297]. Obgleich RuO₂ aufgrund seiner geringen Verfügbarkeit eines der teuersten Metalloxide darstellt, werden derartige – von der Evans Capacitor Company hergestellte – Ultra-Kondensatoren vom US-Militär in Fernlenkwaffen sowie Luft- und Raumfahrtanwendungen verwendet [298].

Im Bereich ausreichend verfügbarer und zudem untoxischer Metalloxide hebt sich TiO₂ als interessanter Werkstoff hervor. Aufgrund seiner Eigenschaften als n-Halbleiter besitzt es durch eine positiv geladene Verarmungszone an der Oberfläche mehr Ladungen als im Inneren [299]. In der Vergangenheit wurde daher die Verwendung von TiO₂ in Zusammenhang mit Elektrolytkondensatoren vielfach untersucht [300-302].

Elektrolytkondensatoren weisen allerdings gegenüber elektrolytfreien Kondensatoren einige Nachteile auf. So werden bei diesen Ionen zur Ladungstrennung innerhalb eines Elektrolyten verschoben. Dieser Elektrolyt kann auslaufen oder austrocknen. Sollte der Kondensator im Laufe der Zeit an Elektrolyt verlieren oder eintrocknen, zieht dies einen Verlust der Kapazität mit sich. Im Bereich von Luft- und Raumfahrtanwendungen sind wegen dieser Flüssigkeiten entsprechende Gehäusekonstruktionen notwendig, um die Kondensatoren auch im Vakuum einsetzen zu können. Zudem sind Elektrolytkondensatoren in der Regel polungsabhängig.

Aus den zuvor benannten Gründen ist es daher vorteilhaft, elektrolytfreie Kondensatoren mit hoher Energiespeicherdichte zu erhalten. Im Bereich der Ultra-Kondensatoren bieten sich auch hier Systeme mit Metalloxiden an. Bereits zuvor verwendeten Sohn et al. sowie Shelimov et al. Aluminiumoxid-Template als Dielektrikum bei der Herstellung elektrolytfreier Kondensatoren [303, 304].

Das Energiespeicherpotenzial von Kondensatoren auf Basis von Al₂O₃ als Dielektrikum ist jedoch aufgrund dessen Permittivität von $\epsilon_r = 7,6$ [305] eher gering. Mit einer für allgemeines TiO₂ beschriebenen Permittivität von etwa $\epsilon_r = 100$ [306] erscheinen jedoch weitaus höhere Kapazitäten erreichbar. Durch die Arbeit von Kim et al. wurde zudem erkannt, dass die Permittivität von TiO₂ zwischen etwa $\epsilon_r = 45$ für die Anatas-Modifikation bis hin zu $\epsilon_r = 129$ für die

**Abbildung 6-7**

Dreidimensionale Illustration des in dieser Arbeit entwickelten Nanokondensators; ① und ② leitfähige Kontaktfläche und Füllung der Nanoröhren sowie ③ und ④ als Dielektrikum fungierende Metalloxiid-Strukturen basierend auf Nanoröhren und deren Substratdeckschicht. Der Abbildung nicht zu entnehmen: Vakanzen zwischen den Strukturen wurden mit einem weiteren Dielektrikum aufgefüllt.

Rutil-Phase variiert und durch Misch-Phasen gezielt eingestellt werden kann [307]. Zudem ist der Literatur zu entnehmen, dass nanokristalline TiO_2 Keramiken eine, sich mit verringernder Korngröße signifikant erhöhende, Durchschlagsfestigkeit aufweisen. Diese beträgt bei Korngrößen knapp unterhalb eines Mikrometers etwa $E = 1,4 \text{ MV/cm}$ (140 mV/nm) [308], wogegen im Bereich von 200 nm bereits etwa $E = 2,2 \text{ MV/cm}$ (220 mV/nm) gemessen wurden [309].

Durch Kombination der zuvor genannten Gründe sowie der im *Abschnitt 6.1.2.1* dargestellten Möglichkeit, die Phasenkomposition der in dieser Arbeit hergestellten TiO_2 -Nanoröhren ebenfalls gezielt modifizieren zu können, stellte sich TiO_2 als Erfolg versprechendes Material zum Aufbau des Nanokondensators dar.

6.2.1 Experimentelles

6.2.1.1 Aufbau des Nanokondensators

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurde durch die Synthese von metalloxidischen Nanoröhren sowie durch die Entwicklung von frei stehenden Metall/Metalloxiid-Kern-Schale-Kompositen die Grundlage zur Entwicklung von Nano-Kondensatoren geschaffen. Entgegen den zuvor benannten Arbeiten, bei welchen die Poren des AAO-Templats als Kondensatorfläche genutzt werden, basiert der in dieser Arbeit entwickelte Kondensator auf ineinandergreifenden,

vom Substrat abstehenden Komposit-Strukturen, wie diese in *Abbildung 6-7* illustrativ dargestellt sind.

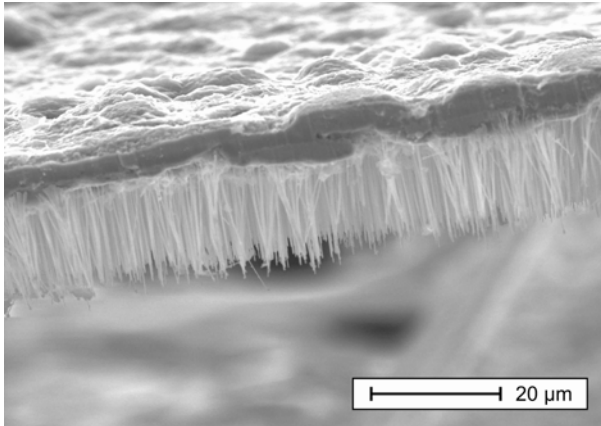
Hierbei bilden metalloxidische Nanoröhren ③ und ④ das Dielektrikum, die metallische Füllung der Nanoröhren sowie deren Rückschicht ① und ② die elektrischen Leiter aus. Der Freiraum zwischen den Strukturen wurde mit Epoxidharz aufgefüllt (der Übersicht halber in *Abbildung 6-7* nicht aufgeführt), da die Permittivität von reinem Epoxidharz die von Luft um das Drei- bis Vierfache überragt [310].

Der Literatur ist zudem zu entnehmen, dass die Permittivität der Epoxidharze durch metalloxidische Partikulär-Komposite erhöht werden kann [311, 312]. Dementsprechend wurde zum Aufbau des Kondensator-Prototyps ein kommerziell erhältliches Keramik-Komposit-Epoxidharz (Delomonopox AD288) mit einer Permittivität von $\epsilon_r = 6,2$ und einer Durchschlagsfestigkeit von $E = 63 \text{ kV/cm}$ verwendet [313]. Die Kern-Schale-Nanostrukturen, auf welchen der Kondensator aufgebaut wurde, ähneln den in *Abschnitt 5.3* beschriebenen Strukturen mit dem Unterschied, dass zum Kondensatoraufbau TiO₂ als Röhren-/Schalenmaterial Verwendung fand.

6.2.1.2 Herstellung des Kondensators

Die für den Kondensator notwendigen TiO₂-Nanoröhren wurden entsprechend den aus dem vorherigen *Abschnitt 3.2* bekannten Verfahrensschritten unter Verwendung eines etwa 10 μm dicken Templots hergestellt und lagen nach vollendeter und ungetemperter Synthese in der Anatas-Modifikation vor. Die Röhren wurden entsprechend *Abschnitt 3.2.5* mit Platin gefüllt und anschließend gemäß dem in *Abschnitt 5.2.2* beschriebenen Autoklav-Verfahren mittels CO₂ freigestellt.

Nach Ende der Präparation stand 13-14 μm langes Nanogras zum Aufbau des Kondensators zur Verfügung, wobei die aus dem 10 μm Templat gewonnenen 14 μm langen Nanostrukturen in der Schichtdickentoleranz der Polykarbonatfolien begründet sind. Die einzelnen Kern-Schale-Strukturen besaßen einen Außendurchmesser von $\sim 90 \text{ nm}$ mit einer Wandstärke von $\sim 15 \text{ nm}$ und einem hieraus resultierenden Platinkern von $\sim 60 \text{ nm}$ Durchmesser. Der erhaltenen Nanograsfläche wurden zwei gleich große Stücke in den Abmessungen von

**Abbildung 6-8**

Elektronenmikroskopische Aufnahme frei stehender TiO_2/Pt -Nanokomposite, die zusammen mit der Platinrückschicht eine der beiden erforderlichen Nanograsplatten zum Kondensatoraufbau darstellen.

ca. 3×4 mm entnommen. Je eine dieser Nanograsflächen, dargestellt in seitlicher Ansicht in *Abbildung 6-8*, diente dem Kondensator als „Kondensatorplatte“.

Um die beiden Nanograsplatten sorgfältig ineinanderstecken zu können, wurde auf den Aktuatorarm mit den zugehörigen Schreib-/Leseköpfen einer herkömmlichen Festplatte zurückgegriffen. Schreib-/Leseköpfe von Festplatten besitzen das Konstruktionsmerkmal, dass sie durch die federnde Kopfaufhängung am Aktuatorarm mit nur leichter Federspannung in Richtung der zwischen zwei Köpfen rotierenden Magnetscheibe der Festplatte drücken. *Abbildung 6-9* zeigt einen solchen Aktuatorarm mit insgesamt vier Schreib-Leseköpfen auf jeweils vier federnden Kopfaufhängungen. Die Köpfe sind derartig an der Kopfaufhängung befestigt, dass diese stets planparallel zueinander ausgerichtet sind.

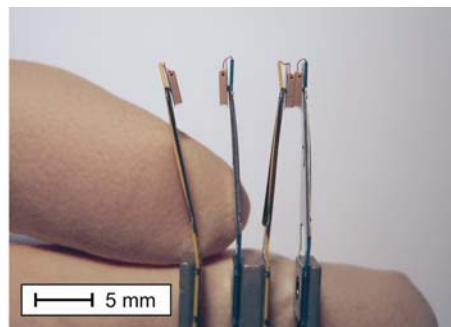
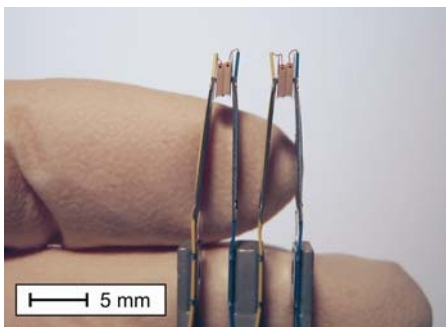
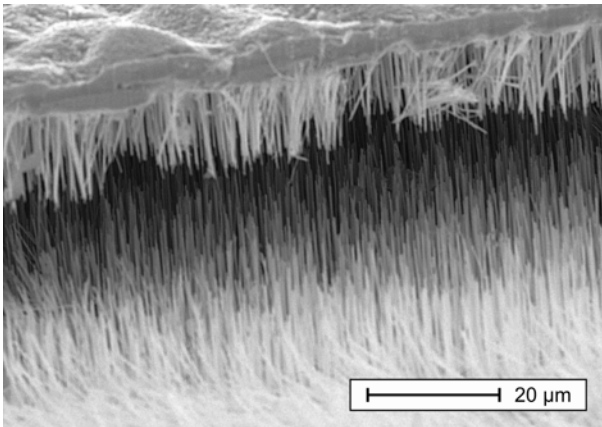


Abbildung 6-9 Fotografie der Kopfaufhängungen einer kommerziellen Festplatte, zur Aufnahme der Kondensatorstrukturen; rechts zur Demonstration der Federspannung leicht gebogen.

**Abbildung 6-10**

HREM-Aufnahme zweier sich gegenüberstehenden metall/metalloxidischer Nanograsplatten, als Ausgangsbasis zur Herstellung eines Nanokondensators.

Dies ist eines der wichtigsten Merkmale des Schreib-/Lesekopfaufbaus und der ausschlaggebende Punkt, weshalb diese Mechanik zum Aufbau des Kondensator-Prototyps verwendet wurde. Schreib-/Leseköpfe sind elektrisch nicht leitend und bildeten somit die Basis zur Aufnahme zweier Kondensatorgrasplatten. Die Nanograsflächen wurden mittels leitfähigem Epoxidklebstoff auf dem jeweiligen Kopf fixiert und das Epoxidmaterial zugleich mit einem gesonderten Kabel kontaktiert. Das ursprüngliche Verbindungskabel der Schreib-/Leseköpfe wurde aufgrund des geringen Durchmessers entfernt.

Die HREM-Aufnahme in *Abbildung 6-10* zeigt die beiden sich gegenüberliegenden Kondensatorgras-Platten vor deren Zusammenführung. Aufgrund der handwerklichen Errichtung des Kondensators, konnte eine Beschädigung einzelner Nanogräser durch Werkzeuge nicht vermieden werden. Durch das die Strukturen umgebende isolierende Metalloxid wird ein Kurzschluss verhindert, so dass die hierdurch entstehenden Irregularitäten und die verringerte Kapazität im Gesamtkonsens des Prototypen letztlich vertretbar sind.

In den HREM-Aufnahmen der *Abbildungen 6-11.a-e* ist das Zusammenführen der beiden Nanograsplatten schrittweise dokumentiert. Aus *Abbildung 6-11.a* wird die beginnende Verzahnung der oberen mit der unteren Nanograsplatte ersichtlich, welche durch *Abbildung 6-11.b* im Detail wiedergegeben wird.

Es zeigt sich, dass aufgrund des händischen Aufbaus des Kondensator-Prototypen einige Strukturen ausgebrochen sind und dies insbesondere an den

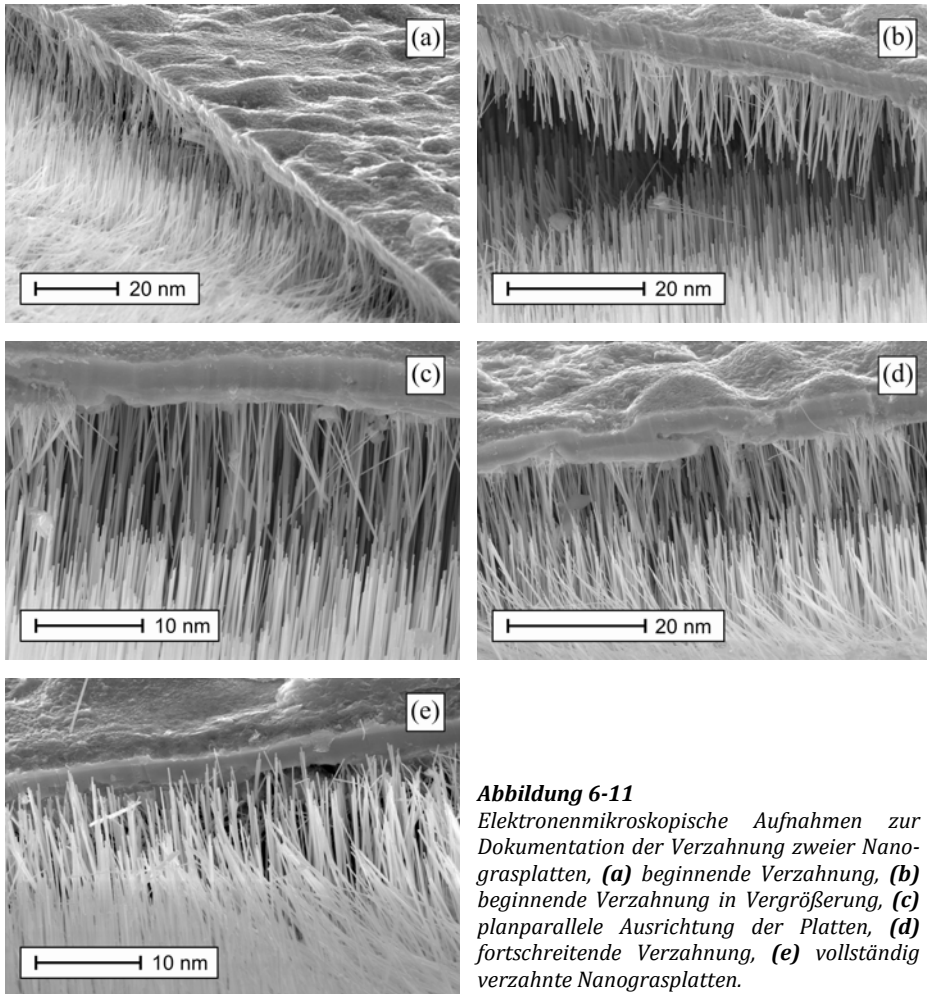


Abbildung 6-11

Elektronenmikroskopische Aufnahmen zur Dokumentation der Verzahnung zweier Nanograsplatten, **(a)** beginnende Verzahnung, **(b)** beginnende Verzahnung in Vergrößerung, **(c)** planparallele Ausrichtung der Platten, **(d)** fortschreitende Verzahnung, **(e)** vollständig verzahnte Nanograsplatten.

Schnittkanten der Nanograsplatten zu unvermeidbaren Irregularitäten im Plattenaufbau führt.

Aus der Darstellung in *Abbildung 6-11.c* wird ersichtlich, dass sich im Laufe der progressiven Verzahnung eine gute Planparallelität der gegenseitigen Nanograsplatten eingestellt hat, welche aus der auf Strukturen einwirkenden Federspannung der Schreib-/Leseköpfe resultiert. Mit zunehmender Dauer der Federkrafteinwirkung kommt es zur intensiveren Verzahnung beider Nanograsflächen, welche in *Abbildung 6-11.d* wiedergegeben ist. Nach vollendeter Kop-

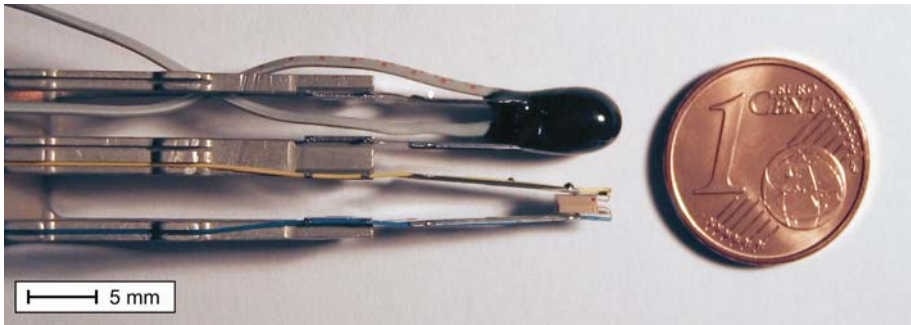


Abbildung 6-12 Fotografie des funktionsfähigen Kondensators, eingegossen in 2K-Epoxidharz; im Größenvergleich die Ursprungsgröße der Montagefläche (unten) sowie rechts eine 1 Euro-Cent Münze.

pelung sind beide Nanograsflächen mit der vollständigen Länge der Nanostrukturen ineinander verbunden, wie dies aus der HREM-Aufnahme in *Abbildung 6-11.e* zu ersehen ist. Zusätzlich ist zu erkennen, dass aus dem händischen Positionieren der Platten ein Versatz von einigen Mikrometern resultierte und demnach ein geringer Bereich des Nanograsses beider Platten kein adäquates Gegenüber besitzt.

Nachdem die beiden Nanograsflächen in sich verzahnend positioniert wurden (vgl. *Abbildung 6-11.e*), folgte das Auffüllen der Zwischenräume der Nanostrukturen mit Epoxidharz (Delomonopox AD288) unter Vakuum bei 0,9 mbar. Hierzu wurde die gesamte Spitze des Aktuatorarms mit Erreichen des Feinvakuums in die Epoxidmasse getaucht, woraus unter Tropfenbildung die – im Vergleich zu den grundlegenden Kondensatorabmessungen relativ große – Epoxid-Ummantelung hervorgeht. Die Epoxidmasse wurde bei $T = 130^{\circ}\text{C}$ über einen Zeitraum von $t = 80$ Minuten ausgehärtet. Im Hinblick auf die Fotoleitfähigkeit des TiO₂ wurde das transluzente Epoxidharz zuvor mit einem schwarzen Farbstoff (Poxysystems® Farbpaste RAL 9005) eingefärbt, um die TiO₂-Nanostrukturen vor Lichteinfluss zu schützen.

In *Abbildung 6-12* ist der fertige Prototyp des Kondensators, oberhalb des ursprünglichen Schreib-/Lesekopfes dargestellt und ermöglicht neben einem Größenvergleich mit einer Münze auch den Vergleich mit den ursprünglichen Montageflächen.

6.2.1.3 Elektrische Charakterisierung

6.2.1.3.1 Ideales Aufladeverhalten

Zur Bestimmung des Aufladeverhaltens und somit der Kapazität wurde der Kondensator über seine Anschlussleitungen mit einer Konstantstromquelle verbunden. Unter Verwendung eines Keithley Dual-Source-Meters (Modell 2612) wurde dieser bei konstantem Strom von $I = 1 \text{ nA}$ bis zum Erreichen der gewählten Spannung von $U = 2 \text{ V}$ aufgeladen. Während des Aufladevorgangs wurde der Ladezustand entsprechend der Ladedauer aufgezeichnet. Unter Verwendung der Gleichung

$$C = \frac{Q}{U} = \frac{It}{U} \quad (6.7)$$

bzw. deren direkt anwendbaren Form, gemäß

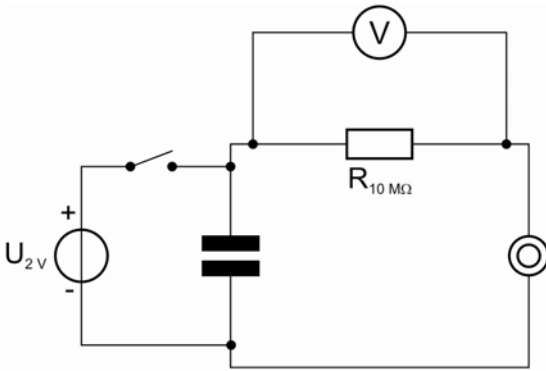
$$C = \frac{I(t_2 - t_1)}{U_2 - U_1} \quad (6.8)$$

wurde mittels Kenntnis des idealen Ladestroms I und der ermittelten U/t -Geraden die Kapazität des Kondensators errechnet.

6.2.1.3.2 Reales Entladeverhalten

Anhand der Aufzeichnung des realen Entladeverhaltens ist es ebenfalls möglich, die Kapazität eines Kondensators zu ermitteln. Hierfür wurde der Kondensator entsprechend des Schaltbildes in *Abbildung 6-13* mit einer Spannungsquelle, einem Voltmeter (Beides Dual-Source-Meter Keithley 2612) sowie einem Drucktaster und einem Widerstand verbunden. Im Zuge der Messung wurde der Kondensator mittels der Spannungsquelle auf $U = 2 \text{ V}$ aufgeladen.

Durch Betätigen des Drucktasters wurde der Stromkreis aus *Abbildung 6-13* geschlossen und der Kondensator über den Widerstand ($R = 10 \text{ M}\Omega$, Genauigkeitsklasse 1 %) entladen. Die Entladedauer des Kondensators ist von der Kapazität des Kondensators und des Widerstands abhängig.

**Abbildung 6-13**

Schaltbild des Versuchsaufbaus zur Entladungsmessung und Kapazitätsbestimmung des Nanokondensators.

Aus der vorliegenden Reihenschaltung von Kondensator und Widerstand ergibt sich beim Schließen des Tasters, vergleichbar mit *Gleichung 6.7*, der aktuelle Spannungsabfall $U(t)$ sowie die gegenwärtige Ladung am Kondensator $Q(t)$ gemäß

$$Q(t) = C \cdot U(t) \quad (6.9)$$

Da die Schaltung zu jedem Zeitpunkt dem Maschensatz des 2. Kirschhoff'schen Gesetzes und dem Ohm'schen Gesetz folgt, ergibt sich die Kapazität des Kondensators durch Messung der Spannung zu unterschiedlichen Zeitpunkten:

$$C = \frac{t_2 - t_1}{R \ln\left(\frac{U_1}{U_2}\right)} \quad (6.10)$$

6.2.1.3.3 Durchschlagsspannung

Basierend auf der Kondensatorbauweise und der als Dielektrikum verwendeten Materialien ist die maximale Spannung, zu der ein Kondensator aufgeladen werden kann, begrenzt. Kommt es zur Überschreitung dieser maximal möglichen Spannung schlägt der Kondensator durch, wobei zeitgleich ein deutlich größerer Strom über den Entladungsraum zwischen den Elektroden abfließt.

Zur Ermittlung der Durchschlagsspannung des hergestellten Kondensators wurde von diesem eine Strom-/Spannungskurve aufgezeichnet. Hierfür wurde der Kondensator über eine Kelvin-Schaltung mit einem Dual-Source-Meter

Keithley 2612 verbunden. Die Verwendung einer Kelvin-Schaltung (4-Punkt-Abtastung) neutralisiert Ohm'sche Verluste in dem Schaltungsaufbau der Messanordnung. Beginnend mit kleinen Strömen ist bei der zu ermittelnden Spannung eine drastische Erhöhung des Stromflusses feststellbar. Die zum Zeitpunkt der sprunghaften Stromzunahme anliegende Spannung entspricht der spezifischen Durchschlagspannung des Kondensators.

6.2.2 Resultate und Diskussion

6.2.2.1 Lineares Aufladeverhalten

Entsprechend den aus dem Aufladediagramm entnommenen Zeit- und Spannungsinformationen (vgl. *Abbildung 6-14*), wurde die Kapazität C_{linear} des Kondensator-Prototyps basierend auf einem linearen Aufladevorgang gemäß

$$C_{linear} = \frac{10^{-7} A (4,566 s - 0,023 s)}{1,998 V - 0,048 V} = 2,329 \epsilon^{-7} F = 232,9 nF \quad (6.11)$$

berechnet. Entsprechend der Kondensatorgrundfläche von $0,3 \times 0,4 \text{ cm}^2$ ergibt sich hieraus eine Flächenkapazität von $C_{linear} = 1,94 \text{ } \mu\text{F cm}^{-2}$ bei einer Bauteilhöhe von ca. $20 \text{ } \mu\text{m}$.

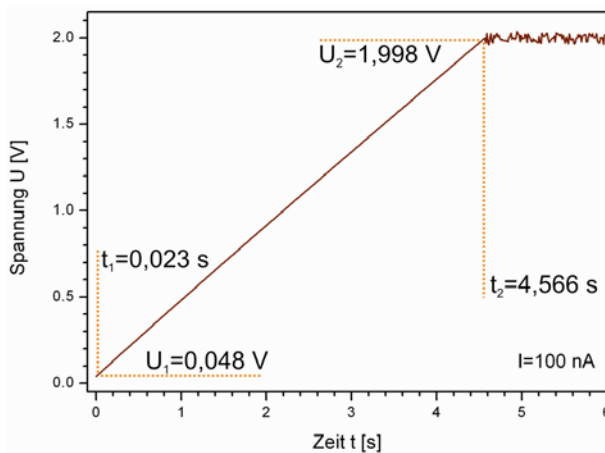


Abbildung 6-14

Kennlinie der Kondensatoraufladung auf $U = 2 \text{ V}$ unter Verwendung einer Konstantstromquelle bei $I = 100 \text{ nA}$ aus deren Spannungs-/Zeitverhältnis die Kondensatorkapazität ermittelt wurde.

6.2.2.2 Reales Entladeverhalten

Die in *Abbildung 6-15* dargestellte Entladekurve zeigt ein unter Ohm'scher Last typisches Entladeverhalten eines Kondensators, wobei sich der Kondensator exponentiell entlädt.

Aus den der Entladekurve entnommenen Messwerten in Form von Spannung und Zeit wurde die Kapazität C_{real} unter Kenntnis des Widerstands von $R = 10 \text{ M}\Omega$ gemäß

$$C_{real} = \frac{4,925 \text{ s} - 0,249 \text{ s}}{10 \text{ M}\Omega \ln\left(\frac{1,958 \text{ V}}{0,277 \text{ V}}\right)} = 2,393 \epsilon^{-7} \text{ F} = 239,3 \text{ nF} \quad (6.12)$$

ermittelt. Entsprechend einer Kondensatorgrundfläche von $0,3 \times 0,4 \text{ cm}^2$ ergibt sich hieraus eine Flächenkapazität von $C_{real} = 1,99 \text{ }\mu\text{F cm}^{-2}$ bei einer Bauteilhöhe von ca. $20 \text{ }\mu\text{m}$.

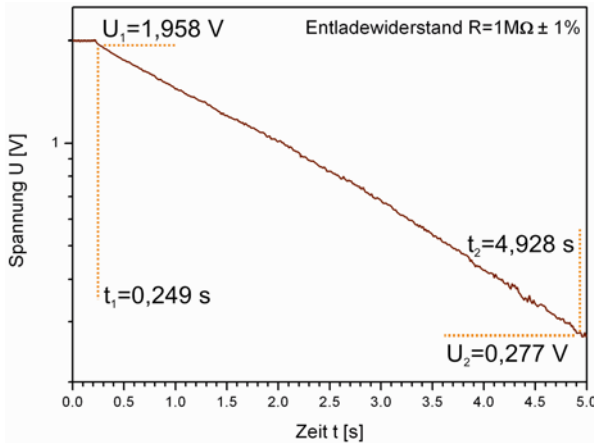


Abbildung 6-15
Spannungs-/Zeit-Entladekurve des Nanokondensators unter Verwendung eines $10 \text{ M}\Omega$ Widerstands zur Ermittlung von dessen Kapazität.

6.2.2.3 Durchschlagspannung

Der Verlauf der Stromdichte in Relation zur anliegenden Spannung ist in *Abbildung 6-16* mit logarithmischer Stromdichteverteilung dargestellt. Die entlang der y-Achse aufgetragene Stromdichte ist relativ zur vollständigen Kondensa-

torfläche von $A = 2,94 \text{ cm}^2$ (vgl. *Anhang 8.2*). Aus der Grafik ist ersichtlich, dass aus einer Erhöhung der Aufladespannung ein Stromanstieg resultierte.

In einer Einzelmessung unterlag der Prototyp des Nano-Kondensators ab einer Spannung von $U_d = 2,24 \text{ V}$ einem temporären Bauteilversagen, welches durch den deutlichen Anstieg der Stromdichte ab $U_d = 2,24 \text{ V}$ als solches charakterisiert wurde.

Der Kondensator wurde durch diesen Spannungsdurchschlag nicht merklich geschädigt. Erst aus einem Aufladevorgang auf $U = 3 \text{ V}$ mit $I_{\text{konst}} = 1,35 \text{ A}$ resultierte absolutes Bauteilversagen. Gemäß der aus der Literatur entnommenen Spannungsfestigkeit von nanokristallinem TiO_2 mit etwa $E = 2,2 \text{ MV/cm}$ [309] wurde jedoch eine Durchschlagsspannung von mindestens $U_d = 3,3 \text{ V}$ erwartet.

Konstruktionsbedingt besitzen die einzelnen Röhren bzw. Kompositstrukturen an deren Ende intensive ausgeprägte Kanten und teilweise aus deren Mitte herausragende metallische Nanokristallite (vgl. *Abbildung 4-46*).

Es ist anzunehmen, dass es an diesen Stellen zu einer partiellen Erhöhung der elektrischen Felder kommt. Liegt die Feldstärke lokal oberhalb von $[E] = 2,2 \text{ MV/cm}$, führt dies unweigerlich zum vorzeitigen Spannungsdurchschlag und einem daraus resultierenden lokalen Bauteilversagen.

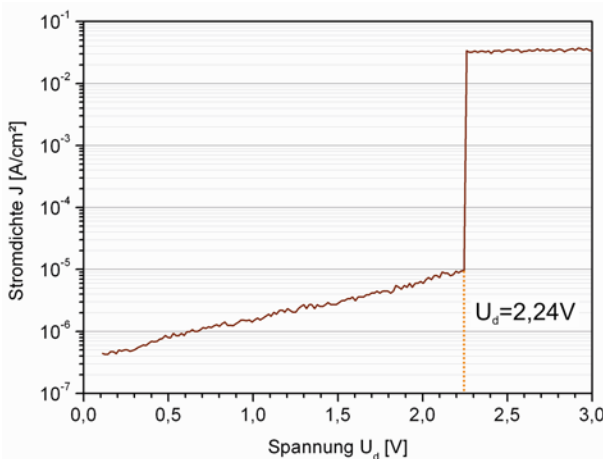


Abbildung 6-16

Darstellung der Stromdichte zur Aufladespannung des Kondensators mit deutlichem Anstieg der Stromdichte am Spannungsniveau von $U_d = 2,24 \text{ V}$.

6.2.3 Fazit

Im vorliegenden Abschnitt konnte die Verwendbarkeit der im Verlauf dieser Arbeit entwickelten frei stehenden Nanokomposit-Strukturen zur Energiespeicherung erfolgreich dargestellt werden. Anhand einer Kapazität von etwa $2 \mu\text{F cm}^{-2}$ ist der entwickelte Kondensator in seiner jetzigen Form mit bereits untersuchten Systemen vergleichbar.

Mit einem auf Basis von geätztem Silizium hergestellten Si/Al₂O₃/ZnO:Al Kondensator wurden gemäß Literaturdaten Kapazitätsdichten von 2-2,5 $\mu\text{F cm}^{-2}$ erzielt [314]. Von Shelminov et al. entwickelte Kondensatoren [304] erzielten auf Basis geätzter AAO-Template Kapazitätsdichten von ebenfalls 2,5 $\mu\text{F cm}^{-2}$, diese jedoch mit einer Templatdicke von 50 μm , also mehr als der doppelten Bauteilhöhe im Vergleich zu dem hier vorgestellten Kondensator. Zudem ist das vorgestellte Kondensatorprinzip Systemen auf Basis von AAO und Kohlenstoffnanoröhren, welche eine Kapazitätsdichte von 174 nF cm^{-2} aufweisen, deutlich überlegen [303].

Der entwickelte Nanokondensator unterliegt in seiner jetzigen Bauform jedoch dem von Klootwijk et al. mittels ALD⁹ hergestellten Kondensator auf Basis AAO/TiN. Dieser weist bei einer Bauteilhöhe von etwas über 30 μm eine Kapazitätsdichte von 44 $\mu\text{F cm}^{-2}$ auf. Um das erweiterbare Potenzial des Kondensators grob abschätzen zu können, wurde ein stark minimalisiertes Modell (siehe *Anhang 8.2*), unter Ausschluss der Berücksichtigung realer Geometrien und damit einhergehender Feldlinienverläufe, wie folgt angenommen:

Jede Struktur besitzt ein adäquates Gegenüber, welche ähnlich der Anordnung eines zweidimensional betrachteten kubischen Gitters angeordnet ist. Ferner wurde vereinfacht angenommen, dass jede Struktur somit von vier gegenpoligen Strukturen umgeben ist und jede Struktur mit ihrem Gegenüber zu je $4 \times 1/4$ des Gegenpols in Wechselwirkung steht.

Hieraus ergibt sich, dass die Fläche einer Nanostruktur gleich der Fläche des Gegenpols ist, wodurch das Modell mit einem einfachen Plattenkondensator be-

⁹ ALD = englische Bezeichnung für Atomlagenabscheidung, überwiegend auf CVD Prozessen basierend.

schrieben werden konnte. Der Plattenabstand ergab sich aus der Wandstärke, dem statisch mittleren Abstand der Nanostrukturen untereinander, sowie der sich hieraus ergebenden Dicke des Zwischendielektrikums.

Der Abstand der beiden Nanogras-Grundflächen – gegeben durch die Länge der Nanogräser – lag bei etwa 20 μm , wodurch die Grundflächen nicht nennenswert zur Gesamtkapazität des Kondensators beitragen. Die sich aufbauenden Kapazitäten zwischen den einzelnen Nanograsenden und der gegenpoligen Nanogras-Grundfläche (siehe *Abbildung 6-7*) tragen durch deren Abstand von $>1 \mu\text{m}$ ebenfalls in nicht nennenswertem Maße zur Gesamtkapazität bei. Aus diesem Grund wurden diese geometrischen Gegebenheiten in der nachfolgenden Betrachtung der Gesamtkapazität vernachlässigt.

Unter Berücksichtigung, dass der in dieser Arbeit hergestellte Kondensator auf einem System von Mischdielektrika basiert, wird die Gesamtkapazität des Kondensators gemäß

$$\frac{1}{C_{\text{Gesamt}}} = \frac{1}{C_{\text{Anatas}}} + \frac{1}{C_{\text{Epoxid}}} + \frac{1}{C_{\text{Anatas}}} \quad (6.13)$$

von dem Epoxidharz, als schwächstes Dielektrikum mit der zugleich größten Materialstärke, dominiert. Durch die Verwendung von BaTiO_3 mit einer Permittivität von $\epsilon_r \sim 1500-7000$ [315] anstelle des Epoxidmaterials könnte die Kapazität des Kondensators bereits um das 20-fache gesteigert werden.

Aufgrund des bei Sol-Gel-Abscheidungen üblicherweise notwendigen Sinterprozesses bei etwa 700 $^{\circ}\text{C}$ [316] wäre es nicht möglich, BaTiO_3 in die Zwischenräume der Nanostrukturen einzubringen, da die Nanostrukturen diesen Temperaturen keineswegs standhalten würden. Unter Anwendung eines elektrophoretischen Abscheidungsverfahrens sind BaTiO_3 -Schichten mit einer Kristallitgröße von 10 nm jedoch bereits bei 90 $^{\circ}\text{C}$ erzielbar [317].

Durch Verwendung eines 30 μm Templats würde zudem die innere Kondensatorfläche verdoppelt werden, womit unter Verwendung von BaTiO_3 in den Strukturzwischenräumen Kapazitäten von 70-80 $\mu\text{F cm}^{-2}$ erzielbar wären. Mit Rutil als Röhrenstruktur, deren Wandstärke von 15 nm auf 10 nm reduziert

würden, wären bei einer Strukturdichte von 10^9 Strukturen/cm² bis zu $350 \mu\text{F cm}^{-2}$ erzielbar.

Eine auf den ersten Blick naheliegende Erhöhung der Strukturdichte von 10^9 auf 10^{10} Strukturen/cm² würde allerdings keine 10-fach höhere Kapazität ergeben, da entstehende Strukturüberlappungen hierbei einen zu großen Anteil an der inneren Fläche kompensieren würden. Durch Verringerung der Strukturdurchmesser können Strukturüberlappungen zwar reduziert werden, sich hierdurch jedoch wiederum die innere Elektrodenoberfläche verringert.

Bei genauer Betrachtung sollte indes aus einem idealen Verhältnis der Strukturdichte von 10^{10} Strukturen/cm², in Verbindung mit deutlich reduzierten Röhrendurchmessern sowie minimaler Wandstärke der verwendeten Rutil-Nanoröhren und BaTiO₃ als Zwischendielektrikum, eine Kondensatorkapazität mit weit über $350 \mu\text{F cm}^{-2}$ ermöglicht werden können.

6.3 SUPERSENSITIVE EXPLOSIVSTOFFSENSORIK

Innerhalb der letzten Jahre kam es zu einem enormen Anstieg terroristischer Anschläge, welche mit steigender Tendenz durch den Einsatz von Explosivstoffen ausgeführt werden. Deren bevorzugte Verwendung begründet sich darin, dass explosivstoffbasierende Waffen ein immenses Zerstörungspotenzial besitzen und zudem einfach zu transportieren und bequem einsetzbar sind [318, 319]. Um dieser Art terroristischer Aktivitäten zu entgegnen, ist das Bestreben groß, Explosivstoffe in ausreichend zeitlicher Distanz vor deren Verwendung zu erkennen und Sprengstoffanschlägen auf diesem Wege vorzubeugen.

Konventionelle Detektionsverfahren zum Aufspüren von Sprengstoffen werden in Techniken zur Gasphasen- und Feststoffdetektion unterteilt. Derzeit verwendete chemische Sensoren, welche zur Detektion der von Explosivstoffen ausgehenden Dämpfe konstruiert werden, sind sperrig, kostspielig und bedürfen vor allem hinsichtlich deren Empfindlichkeit und Nachweisgrenze enormer Weiterentwicklung. Gegenwärtig sind Hunde nach wie vor die effektivsten und am weitesten verbreiteten „Sensoren“ zur Detektion von Explosivstoffen [320, 321] im Kampf gegen Selbstmordattentäter, Autobomben sowie bei der Lokalisierung von Landminen [322, 323]. Zudem werden Spürhunde im zivilen Bereich überwiegend an Flughäfen und öffentlichen Bereichen eingesetzt, da diese durch ihr alltägliches Erscheinungsbild wenig auffallen und dadurch die Abläufe in der Zivilgesellschaft nicht gestört werden.

Obgleich gut ausgebildete Spürhunde verschiedenste Sprengstoffe unter verschiedenartigen Bedingungen erkennen können, sind es nach wie vor Lebewesen, deren Verhalten durch eine Reihe von Faktoren beeinflusst wird. So sind deren Fähigkeiten insbesondere von deren Tagesform und Alter sowie besonders von deren Hormonhaushalt geprägt.

Um die benannten Unsicherheitsfaktoren bei der Verwendung von Sprengstoffspürhunden zu vermeiden, stellen chemische Sensoren eine angemessene Alternative dar. Dementsprechend wurden im Verlauf der vergangenen Jahre die unterschiedlichsten Sensoren zur Detektion von Explosivstoffen konstruiert und erprobt [324-326].

Bestandteil der brisantesten Klasse energiereicher Materialien, welche überwiegend für militärische Zwecke verwendet werden, sind Nitroaromaten und Nitramine, wie z. B. 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT), Cyclotrimethylentrinitramin (Hexogen, RDX¹⁰), Cyclotetramethylentetranitramin (Okto-gen, HMX¹¹) oder Pentaerythryltetranitrat (PETN).

Abbildung 6-17 veranschaulicht die zuvor benannten Explosivstoffe anhand deren zugehöriger Strukturformel. Sämtliche Hochleistungssprengstoffe besitzen in gemeinsamer Eigenschaft einen niedrigen Dampfdruck, welcher die Hauptursache für die erschwerte Detektion darstellt [327].

Aus Abbildung 6-18 ist zu entnehmen, dass sich die Dampfdrücke der verschiedenen Sprengstoffe immens unterscheiden. Während die Ende des 19. Jahrhunderts entwickelten Sprengstoffe unter Normalbedingungen noch Dampfdrücke im oberen ppm-Bereich aufweisen, befinden sich die Gasphasenkonzentrationen moderner Hochleistungssprengstoffe nur noch im ppt-Bereich.

Infolgedessen werden militärische Explosivstoffe zur Erleichterung der Detektion mit einfacher zu detektierenden Substanzen markiert. So werden geruchsintensive, durch einen hohen Dampfdruck leicht flüchtige Stoffe, wie z. B. 2,3-Dimethyl-2,3-Dinitrobutan (DMNB) u. a. zur Unterstützung der Sprengstoffdetektion durch Sprengstoffspürhunde verwendet [328]. Zur bes-

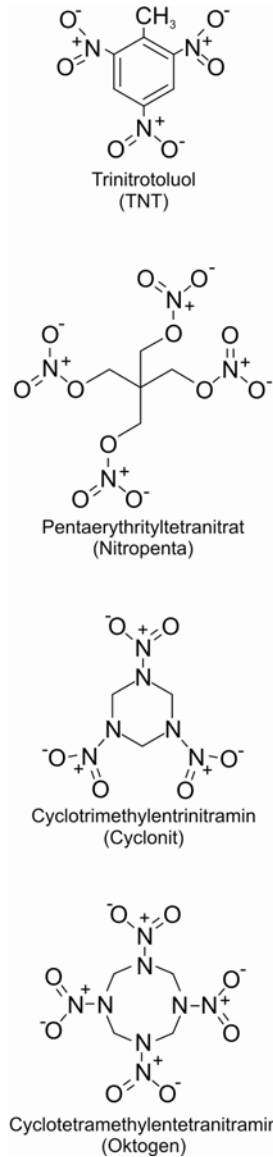


Abbildung 6-17 Struktureller Aufbau der am häufigsten verwendeten hochenergetischen Explosivstoffe.

¹⁰ RDX engl. Bezeichnung für Research Department Explosive/Royal Demolition Explosive

¹¹ HMX engl. Bezeichnung für High-Molecular-weight rdx

seren Entschleierung durch Röntgengeräte oder Metalldetektoren werden den Sprengstoffen zudem metallische Partikel zugesetzt.

Bei Terroranschlägen eingesetzte Sprengstoffe stammen jedoch meist aus illegaler Herstellung (Homemade Explosives), wobei solchen Laboraten in der Regel keine Markierungsstoffe zugesetzt werden.

Im zivilen Sicherheitsmanagement werden Personen und Gegenstände derzeit überwiegend mittels Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS) auf Sprengstoffrückstände untersucht. Hierzu werden von zu untersuchenden Flächen Wischproben genommen und diese separat spektrometrisch analysiert. Durch das Abwischen einer größeren Fläche wird beabsichtigt die Konzentration der zu detektierenden Substanz auf dem Probenträger zu erhöhen, um in einen Konzentrationsbereich oberhalb der Nachweisgrenze des Spektrometers zu gelangen.

Begründet in hauptursächlicher Detektionsproblematik durch den niedrigen Dampfdruck vieler Explosivstoffe und die daraus resultierende geringe Stoffmengenkonzentration in der Umgebung, ist die Entwicklung effizienter und sensibler Detektionssysteme komplex und überaus kostenintensiv. Dennoch ist die Bereitstellung solcher Systeme erstrebenswert, da durch die erhöhte Verwendung von Explosivstoffen bei Terroranschlägen und dem gegenwärtigen Anstieg des internationalen Terrorismus erhebliche Sicherheitsdefizite bestehen.

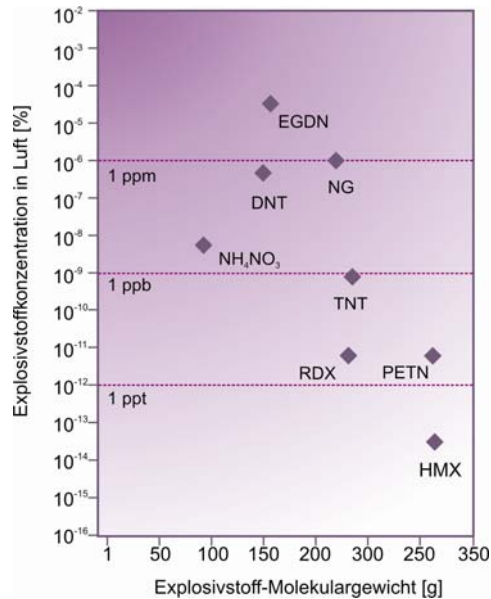


Abbildung 6-18 Gasphasenkonzentration reiner Explosivstoffe bei Normaldruck und 25°C; inhaltlich nach [329].

6.3.1 Nanostrukturen zur Detektion von Explosivstoffspuren

In den letzten Jahren wurde dieses Thema aus vorbenannter Motivation vielfach durch Wissenschaftler aufgegriffen, welche verschiedenste Systeme und Methoden entwickelten, um die Detektion von Explosivstoffen zu verbessern. Trisha et al. entwickelten einen speziellen Fluoreszenz-Mechanismus um hoch explosives RDX und PETN zu detektieren [330], während Mikhaltsevitch et al. den Nachweis von Explosivstoffen unter Anwendung der Kernquadrupolresonanz-Spektroskopie untersuchte [331].

Ferner wurden biochemische Verfahren für den Nachweis von Explosivstoffen, wie PETN, eingesetzt. Hierbei entwickelte Verfahren basieren meist auf fluorometrischen Methoden, welche die Änderung des Resonanzwinkels von Antikörpern bei Anwesenheit von Explosivstoffen aufzeigen [332-334].

Zusätzlich wurde eine Vielzahl von physikalischen Detektionsmethoden entwickelt, welche derzeit angewandt werden. Unter anderem sind hierunter die bekanntesten Methoden wie Raman-Spektroskopie, Gaschromatografie, zyklische Voltammetrie sowie HPLC¹² zu benennen [335]. Während diese Systeme ausnahmslos niedrige Nachweisgrenzen besitzen, sind einige davon nur schwer oder gar nicht transportabel und zum überwiegenden Teil äußerst kostspielig. Hinzukommend benötigen alle der vorbenannten Analysesysteme einen sachkundigen Nutzer mit ausreichender Erfahrung zur korrekten Interpretation der Messergebnisse.

Bezüglich Produktionskosten, hoher Empfindlichkeit und kurzer Messzyklen haben chemische Sensoren auf der Basis von 1-D-Nanostrukturen sowohl in der Wissenschaft als auch in der industriellen Entwicklung große Aufmerksamkeit erlangt [336-342]. Überdies erscheinen metalloxidische Strukturen als vielversprechende Materialien zum Aufbau elektronischer Sensorsysteme. Anorganische Nanodrähte sowie Nanoröhren bieten eine extrem sensible Plattform zur Bestimmung molekularer Oberflächenadsorption [343-346].

¹² Englische Bezeichnung für High Performance Liquid Chromatography (Hochleistungsflüssigkeitschromatografie)

Auch wenn die exakten Detektionsmechanismen der Nanostrukturen in Bezug auf die molekulare Adsorption und der damit verbundenen elektronischen Eigenschaftsänderungen derzeit noch nicht vollständig verstanden sind, erscheint deren Verwendung zum Aufbau hochsensibler Explosivstoffsensoren als aussichtsreich.

Die Dampfdrücke der meisten Explosivstoffe sind bei Raumtemperatur extrem niedrig und steigen mit sich erhöhender Temperatur exorbitant an [347], wodurch Dämpfe von Explosivstoffen recht einfach durch Aufheizen einer Substanzprobe generiert werden können. Zudem offenbart der extrem niedrige Dampfdruck, dass die Explosivstoffmoleküle stark adhäsives Verhalten aufweisen und zur Adsorption an, insbesondere kühleren, Oberflächen neigen. Durch die hohe Oberflächenenergie von Metallen und Metalloxiden ist die Adsorption von Explosivstoffmolekülen an deren Oberflächen besonders stark ausgeprägt.

Diesbezüglich bieten vor allem die in dieser Arbeit entwickelten metalloxischen Nanoröhren durch deren charakteristische Oberfläche ein enormes Anwendungspotenzial im Bereich der hochsensitiven Explosivstoffsensorik.

6.3.2 Experimentelles

6.3.2.1 *Sensoraufbau und Herstellung – Mikro-Nano-Integration*

Der in dieser Arbeit entwickelte Explosivstoffsensor, wie er schematisch in *Abbildung 6-19* illustriert ist, wurde in seinen äußeren Abmessungen zur besseren Handhabung makroskopisch dimensioniert. Durch die in die Sensormitte konstruierte Mikrostruktur wird eine unkomplizierte flüssigkeitsgestützte Mikro-Nano-Integration ermöglicht.

Das Grundmaterial zur Aufnahme der Sensorstruktur basiert auf einem 4"-Wafer bestehend aus $\langle 100 \rangle$ orientiertem Silizium. Zur Unterbindung möglicher Grenzflächeneffekte zwischen dem Silizium und den Leiterbahnen wurde die Siliziumoberfläche mittels CVD mit einer ca. 300 nm dicken Si_3N_4 -Schicht bedeckt. In seiner Mitte besteht der Sensor aus einer mehrlagigen metallischen Interdigitalstruktur mit einer Bruttofläche von etwa 1 mm^2 , welche über vier kleeblattartige Kontaktflächen von jeweils etwa 4 mm^2 mit der Messtechnik verbunden werden.

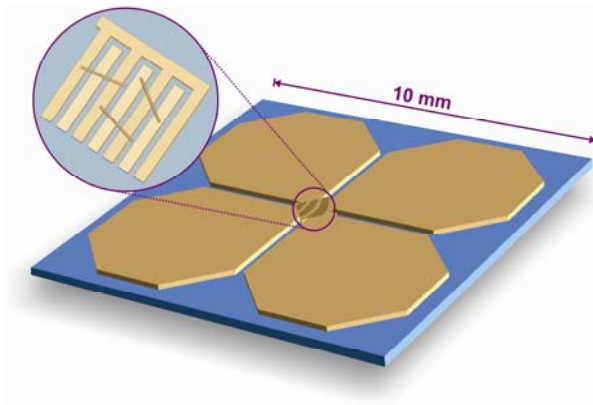
**Abbildung 6-19**

Illustration des Sensoraufbaus anhand von 3-D-CAD-Daten. Die Vergrößerung des Mittelbereiches zeigt die auf den Leiterbahnen aufliegenden Nanostrukturen schematisch (Kreisvergrößerung nicht maßstabgerecht).

Die Interdigitalstruktur wurde in einem lithografischen Verfahren anhand einer zuvor aus CAD-Daten erstellten Negativmaske in zwei Schichten auf den Wafer aufgebracht¹³. Die erste Schichtstruktur bestand aus einer ca. 300 nm dicken Chromschicht, welche zur besseren Haftung der nachfolgenden ca. 300 nm dicken Gold-Struktur auf der Si_3N_4 -Oberfläche aufgebracht wurde.

Aufgrund der im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnis, dass die metalloxidischen Nanoröhren bei der Freistellung aus dem Templat entsprechend der Anzahl an Aufreinigungsschritten in Röhrensegmente zwischen 1 und 5 μm zerbrechen, wurde die Lithografiemaske halbseitig unterschiedlich konstruiert. Demnach standen mit einem 4"-Wafer insgesamt 42 Sensoren mit zwei unterschiedlichen Leiterbahnbreiten und -abständen zum Sensoraufbau zur Verfügung. Die jeweilige Interdigitalstruktur der beiden Sensortypen bestand aus einer 3 μm breiten Leiterbahn mit einem Leiterbahnabstand von 1,5 μm bzw. 3 μm .

Die zuvor gemäß *Abschnitt 3.2* hergestellten Anatas-Nanoröhren wurden entsprechend der in *Abschnitt 3.3.1* beschriebenen Vorgehensweise aus dem Templat entfernt und aufgereinigt. Die gereinigten Nanoröhren wurden in 1-2 ml 2-Propanol suspendiert und mit einer Mikroliterpipette filigran auf die Interdigitalstruktur in der Mitte des Sensorelements aufgebracht.

¹³ An dieser Stelle mein ganz besonderer Dank an Herrn Prof. Dr. Friedemann Völklein der Hochschule Rhein-Main für die lithografische Herstellung der Interdigitalstrukturen.

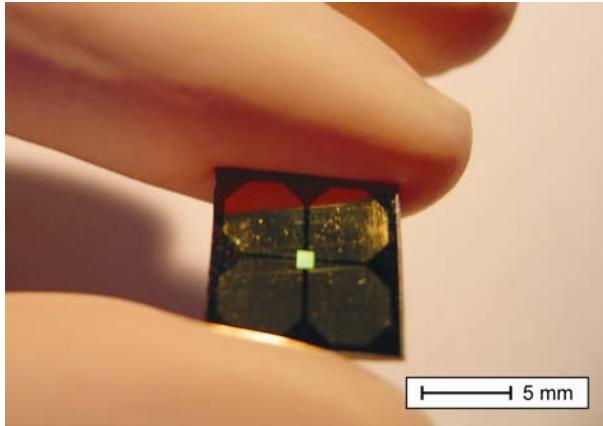


Abbildung 6-20

Makroskopische Fotografie des fertig erstellten Sensorelements mit vier kleeblattartigen Kontaktflächen und der durch die mikrometergroßen Abstände der Leiterbahnen interferierende Interdigitalstruktur in dessen Mitte.

Unter Kenntnis der Strukturdichte des verwendeten Templats und des Suspensionsvolumens, konnte mit dem auf die Struktur aufgetragenen Volumen die etwaige Anzahl der aufgetragenen Nanostrukturen kontrolliert werden. Nachdem das Lösungsmittel der aufgetropften Suspension durch Verdunstung an Luft entfernt wurde, stellten die Nanoröhren die elektrische Verbindung zwischen den beiden Leiterbahnen der Interdigitalstruktur her, womit die Herstellung des Sensorelements abgeschlossen war. *Abbildung 6-20* zeigt ein solches Sensorelement nach vollendeter Herstellung, in dessen Mitte die Interdigitalstruktur durch die helle quadratische Fläche deutlich zum Vorschein kommt.

6.3.2.2 Visuelle Qualitätskontrolle

Bedingt durch das nasschemische Herstellungsverfahren bedurfte es der Fertigung von > 10 Sensorelementen, um einen mangelfreien Sensor zu erhalten. Daher war es unerlässlich, die Oberfläche eines jeden Sensors vor dessen Verwendung auf seine Eignungsfähigkeit mittels HREM-Visualisierung zu untersuchen.

Im Rahmen dieser Untersuchungen zeigten sich unterschiedlichste Gegebenheiten, welche zu einem mangelhaften und teilweise nicht verwendbaren Sensor führten. Neben der aus *Abbildung 6-21.a* ersichtlichen Nanostruktur, welche in ihrer Länge nicht ausreicht, um die gegenüberliegende Leiterbahn zu kontaktieren, sorgten Fremddablagerungen auf der Interdigitalstruktur wie z. B. Raumluftpartikel oder Polymerrückstände für eine Störung der Sensorfunktion.

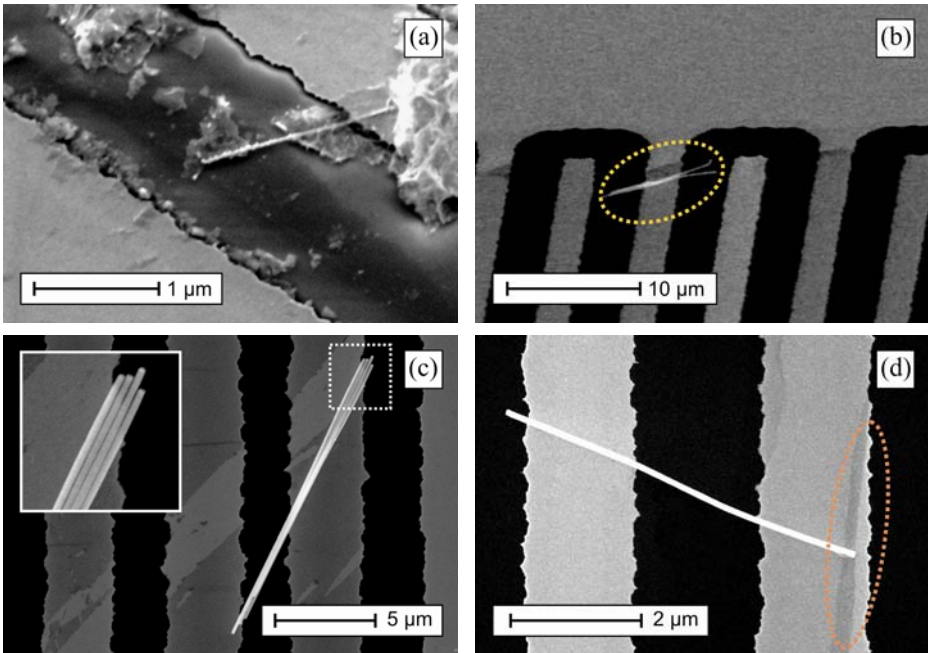
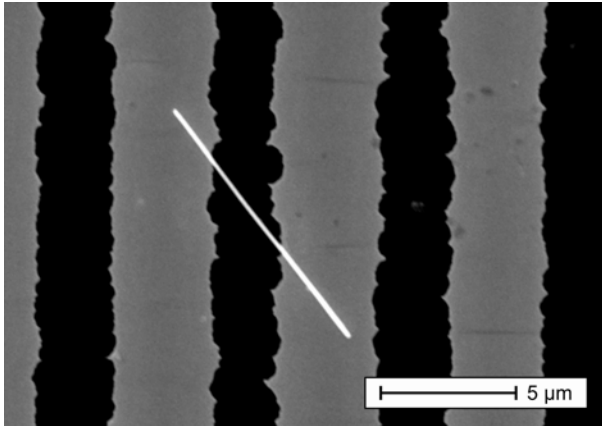


Abbildung 6-21 HREM-Aufnahmen hergestellter Sensoren unterschiedlicher Güte; **(a, b)** mangelhafte und funktionsunfähige Sensorelemente, **(c, d)** nicht als ideal zu beurteilende, jedoch funktionsfähige Sensorelemente.

Aufgrund der zufälligen Röhrenverteilung sind Platzierungen der Nanostrukturen ohne Kontakt zu einer gegenpoligen Leiterbahn nicht auszuschließen. Am Beispiel der *Abbildung 6-21.b* zeigen sich zwei fehlplatzierte Strukturen, welche als Agglomerat auf der Interdigitalstruktur abgelegt wurden. Agglomerierte Strukturen treten bei der Verwendung von Suspensionen mit höherer Strukturichte (ab $> 10^7$ Röhren/ml) häufiger auf, als bei der Verwendung stärker verdünnter Suspensionen mit $< 10^4$ Röhren/ml. *Abbildung 6-21.c* zeigt eine Strukturagglomeration, aufgebracht aus einer Suspension mit einer Strukturichte von etwa 10^8 Röhren/ml. Deutlich zu erkennen sind hierbei vier aneinander haftende Nanoröhren. Obgleich hier agglomerierte Röhren auf der Interdigitalstruktur vorlagen, war eine ausreichende Kontaktierung beider Enden vorhanden, um eine Messung zu ermöglichen.

Abbildung 6-21.d zeigt eine auf beiden Leiterbahnen gut platzierte Nanostruktur. In dem markierten Bereich kam es zu einer Ablösung und Faltung der oberen Metallschicht der zweischichtigen Leiterbahn. Derartige Ereignisse ent-

**Abbildung 6-22**

Mangelfreies Sensorelement ohne partikuläre Kontamination und ohne ersichtliche Polymerrückstände mit quer aufgebrachtener Nanoröhre auf einer 3/1,5 μm Interdigitalstruktur.

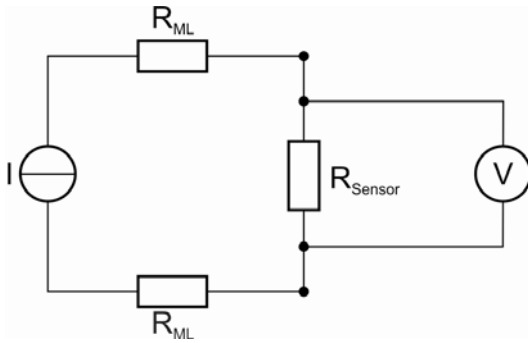
stehen bereits in der lithografischen Chipherstellung und haben, solange die Leiterbahn nicht durchtrennt ist, keinen nennenswerten Einfluss auf die Funktionsfähigkeit des hergestellten Sensors.

Im angestrebten Idealfall befindet sich eine aufgebrachte Nanoröhre mit beidseitigem Leiterbahnkontakt auf einer kontaminationsfreien Mäanderstruktur. *Abbildung 6-22* zeigt einen Ausschnitt eines mangelfrei präparierten Sensorelements. Die Nanoröhre bietet durch die, gegenüber den Leiterbahnen nicht orthogonale, Ausrichtung eine große auf die Messung Einfluss nehmende Adsorptionsfläche und erscheint ausreichend kontaktiert.

Die in der Aufnahme erkennbaren Verbreiterungen im Bereich der Auflagebereiche der Röhrenenden sind auf Kontrasteffekte der Elektronenmikroskopie zurückzuführen. Die hergestellten Röhren weisen stets über die gesamte Röhrenlänge homogene Außendurchmesser auf.

6.3.2.3 Messtechnischer Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

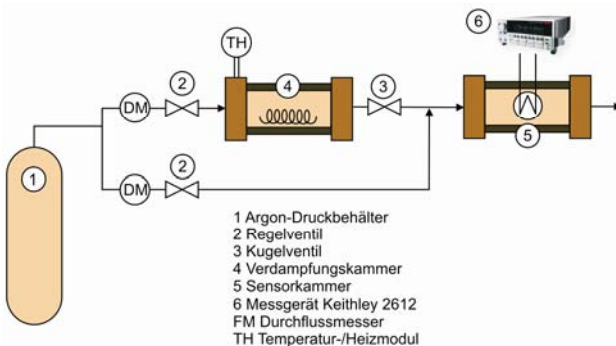
Der Sensorchip (vgl. *Abbildung 6-19*) wurde über dessen vier Kontaktflächen anhand einer Kelvin-Schaltung (Vierleitermessung) mit einem hochohmigen Keithley Dual-Source-Meter 2412 verbunden. Bei einer herkömmlichen Widerstandsmessung verfälschen die zur Messung verwendeten Messgeräteleitungen den Wert des zu bestimmenden Widerstands, da deren Widerstände zum Gesamtwiderstand der Messung beitragen.

**Abbildung 6-23**

Schaltbild einer Vierleitermessung oder auch Kelvin-Schaltung genannt, wobei R_{ML} die Messleitungen zum Sensorelement R_{Sensor} symbolisieren.

Die Verwendung einer Kelvin-Schaltung, dargestellt in *Abbildung 6-23*, eliminiert die Eigenwiderstände (R_{ML}) der Messleitungen und sorgt für eine exakte Bestimmung des zu vermessenden Widerstands (R_{Sensor}). Bei einer Kelvin-Schaltung wird dem zu ermittelnden Widerstand R_{Sensor} über eine zusätzliche Messleitung ein Strom aus einer Konstantstromquelle zugeführt und auf der herkömmlichen Messleitung der Spannungsabfall an R_{Sensor} ermittelt, woraus ein von den Messleitungswiderständen R_{ML} unbeeinflusster Widerstandsmesswert resultiert.

Im Weiteren wurden die Sensorikuntersuchungen mittels des in *Abbildung 6-24* illustrierten messtechnischen Aufbaus durchgeführt. Die zur Messung notwendigen PETN-Dämpfe wurden aus feinkristallinem PETN durch Erhitzen einer auf Edelstahl basierenden Verdampfungskammer ④ erzeugt. Die Verdampfungskammer besaß gegenüberliegende Ein- und Auslässe für das Trägergas sowie in deren Mitte ein Keramikschiffchen, welches mit 100-500 mg

**Abbildung 6-24**

Schematischer Aufbau der für die Sensorcharakterisierung verwendeten Versuchsanordnung. Die in der Verdampferkammer erzeugte Dampfkonzentration wird auf dem Wege zur Messkammer mit Trägergas verdünnt, um eine definierte Konzentration am Sensor zu erhalten.

PETN¹⁴ beladen wurde. Durch Variation der Temperatur in der Verdampfungskammer ④ wurden in dieser unterschiedliche Konzentrationen an gasförmigen PETN generiert. Die erhaltenen PETN-Dämpfe wurden mittels Argon ① als Trägergas zur Messkammer ⑤ geleitet. Die Flussrate des Trägergases wurde anhand zweier Gasdurchflussmesser (DM) und Strömungsventile ② kontrolliert. Je ein Durchflussmesser mit Ventil wurde für die Flussrate der Verdampfungskammer und für die der Verdünnungsleitung verwendet. Nach Öffnen des Verschneideventils ③ standen somit definierte PETN-Konzentrationen zur Verfügung.

Basierend auf dem von Dionne et al. aus verschiedenen Quellen erstellten PETN Temperatur/Dampfdruckdiagramm [347], dargestellt in *Abbildung 6-25*, wurden die zu erzeugenden PETN-Dampfkonzentrationen ausgehend von dessen Geradengleichung wie folgt ermittelt:

$$\text{Log } P \text{ (ppt)} = \frac{-7243}{T(K)} + 25,56 \quad (6.14)$$

Unter Berücksichtigung einer notwendigen Mindestflussmenge, begründet in der Genauigkeit der Durchflussmesser, wurden PETN-Dämpfe bei jeweiligen Temperaturen von $T = 50^\circ\text{C}$, 60°C sowie 70°C generiert und diese mit Trägergas verdünnt.

Die jeweiligen Temperaturen und verwendeten Flussraten sowie die daraus resultierenden PETN-Konzentrationen sind in *Tabelle 6-2* aufgelistet. Die dort benannten Flussraten wurden unter Berücksichtigung der Volumenverhältnisse

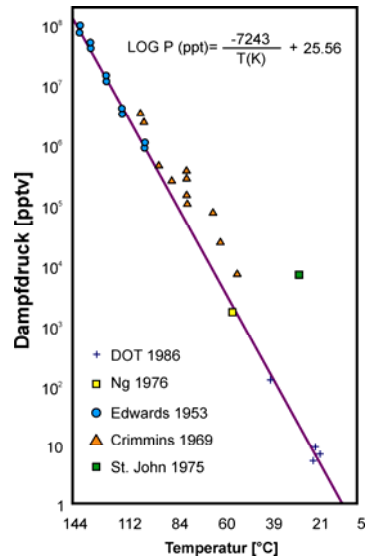


Abbildung 6-25 Dampfdruckdiagramm von PETN bei unterschiedlichen Temperaturen; inhaltlich nach [347].

¹⁴ An dieser Stelle mein Dank an Herrn Lehmann – Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM) – für die Bereitstellung sämtlicher Explosivstoffe.

Tabelle 6-2 Flussratenverhältnisse und daraus resultierende PETN-Konzentrationen während der jeweiligen Sensormessungen.

Temp. [°C]	PETN-Konz. in Verdampfungs- kammer basierend auf [29] [ppt]	PETN/Argon Flussraten [ml/min]	Etwaige PETN- Konzentration am Sensor [ppt]
50	1400	40/500	112
60	6592	30/750	263
		30/500	393
		30/300	660
70	28353	30/900	945
		30/450	1890
		30/300	2835

zwischen der Verdampfkammer und der Sensorkammer festgelegt, so dass während eines Messintervalls eine konstante Konzentration an Explosivstoffdämpfen zur Verfügung stand.

Die generierten Explosivstoffdämpfe neigen zur Adsorption an kälteren Oberflächen. Um diese weitestgehend zu unterbinden, wurden sämtliche zu der Sensorkammer führenden Transferleitungen mit derselben Temperatur beheizt, die auch zur Generation der Explosivstoffdämpfe in der Verdampferkammer verwendet wurde. Vor Beginn einer Sensoruntersuchung wurden an der Röhrenoberfläche adsorbierte Substanzen durch UV-Bestrahlung entfernt. Hierbei wurde das Sensorelement an Luft 3-5 Minuten mit UV-Licht, ausgehend von einer Strahlungsquelle mit einem spektralen Intensitätsmaximum bei $\lambda = 290$ nm, bestrahlt, wie dies zuvor von Zhang et al. erfolgreich demonstriert wurde [348]. Der Reinigungsprozess vereint die fotokatalytische Eigenschaft des Titandioxids mit den leicht zu zersetzenden PETN-Molekülen, welche unter Lichteinwirkung in molekulare Fragmente zerfallen [349, 350].

6.3.3 Resultate und Diskussion

Vorweg sei angemerkt, dass es sich bei jedem hergestellten Sensorelement aufgrund der statistisch beeinflussten Strukturanzahl und Strukturposition auf der Mäanderfläche um ein Unikat handelt, dessen effektives elektrisches Leit-

verhalten nicht in direktem Vergleich zu einem Sensorelement gleicher Bauweise gesetzt werden kann.

Zur Beurteilung der Sensorik und zum Erhalt vergleichbarer Sensordaten aus unterschiedlichen Sensorelementen gleicher Bauweise wurden die erhaltenen effektiven Sensorströme normalisiert ausgewertet. Hierzu wurde das relative Sensorverhalten (SV_r) ausgehend von der Leitfähigkeit des Sensorelements bei einer konstant anliegenden Spannung definiert als

$$SV_r = \frac{\Delta G}{G_0} = \frac{G - G_0}{G_0} \quad (6.15)$$

wobei G_0 die Leitfähigkeit der Nanoröhre vor und G die Leitfähigkeit der Nanoröhre nach der PETN-Exposition symbolisieren. Vorab wurde die Sensorcharakteristik mittels einer Strom-Spannungskurve (bei $V_g = 0$ V) untersucht, indem das Sensorelement unterschiedlichen PETN-Konzentrationen ausgesetzt wurde. Die in *Abbildung 6-26* dargestellten Strom-Spannungskurven zeigen die Diodenkennlinie des Sensors unter Einfluss des reinen Trägergases sowie unter Einfluss der im Trägergas befindlichen PETN-Konzentrationen von 112 ppt bis hin zu 2.8 ppb. Den jeweiligen Kurvenverläufen ist zu entnehmen, dass die Leitfähigkeit des Sensorelements mit steigender PETN-Konzentration reduziert wurde, wobei sich im Messbereich bei einer Spannung von $U = -1,2$ V die größte Aufspaltung der Diodenkennlinien untereinander ergab.

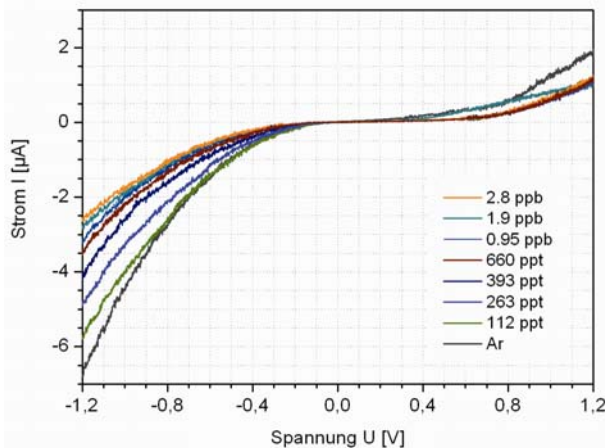


Abbildung 6-26
Strom-Spannungskurve eines Sensorelements unter Argon-Atmosphäre bei verschiedenartiger PETN-Belastung.

Bereits zuvor wurde von einer Minderung der Leitfähigkeit bei der Detektion von Dinitrotoluol (DNT) mittels Kohlenstoffnanoröhren sowie Graphenoxid berichtet [351, 352], jedoch existieren zum Zeitpunkt dieser Arbeit keinerlei Informationen über die Beeinflussung der Leitfähigkeit von Anatas-Nanoröhren bei PETN Exposition.

Der Mechanismus, welcher zur Leitfähigkeitsänderung führt, kann auf Basis vorhergehender Untersuchungen bezüglich metalloxidischen Grenzflächenreaktionen abgeleitet werden, welche TiO_2 als n-Halbleiter mit intrinsischen Sauerstofffehlstellen betrachten [353, 354]. Das bei der Detektion anwesende PETN wird zudem als elektronegativer beschrieben [355]. Basierend auf diesen Literaturangaben und den zuvor von Oxley et al. gewonnenen Erkenntnissen über die Zersetzung von TNT [356] kann der Detektionsmechanismus wie folgt angenommen werden:

Durch an der Röhrenoberfläche adsorbierendes PETN kommt es mit den NO_3 -Gruppen des PETN zu Wechselwirkungen mit Sauerstofffehlstellen der TiO_2 -Nanoröhren. Die Sauerstofffehlstellen sind mit Elektronen besetzt. Das positiv geladene Stickstoffatom ist bestrebt, Elektronen zu sich zu ziehen, wodurch es zu einer lokalen Verminderung vorhandener Elektronen kommt. Demnach stehen nach der PETN-Adsorption weniger Elektronen zum Ladungstransfer zur Verfügung, womit die verminderte elektrische Leitfähigkeit des Sensorelements zu erklären ist.

Bei anliegender Spannung von $-1,2\text{ V}$ wurden unter Argon-Atmosphäre verschiedene Detektionszyklen aufgenommen, welche auf den in *Tabelle 6-2* benannten PETN-Konzentrationen im Bereich von 112 ppt bis 2,8 ppb basierten.

Die hieraus erhaltenen spezifischen Leitfähigkeiten der TiO_2 -Nanoröhren wurden entsprechend der Ausgangsleitfähigkeit gemäß *Gleichung 6.15* normiert und sind in dieser Form in *Abbildung 6-27* grafisch dargestellt. Mit Stabilisierung der Leitfähigkeit einer jeweiligen Konzentration wurde die Messung zum Zeitpunkt (*) unterbrochen und der Sensor mittels UV-Strahlung für die nächste Messung vorbereitet. Die in *Abbildung 6-27* dargestellten Kurvenverläufe sind daher als nicht kontinuierlich zu betrachten und wurden ausschließlich zur vergleichbaren Veranschaulichung in Folge dargestellt. Aus den Leitfähigkeitsänderungen des Sensorelements bei den jeweiligen PETN-Konzentrationen

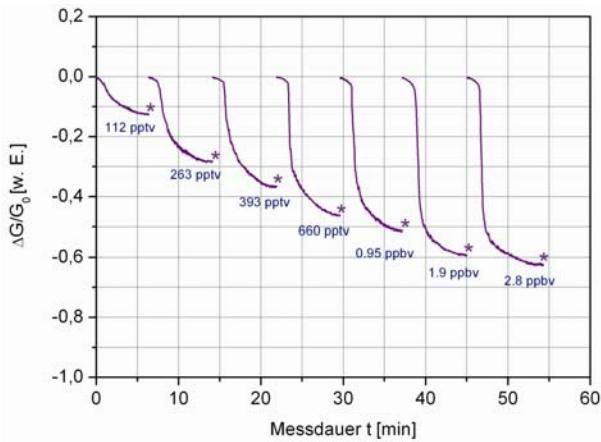


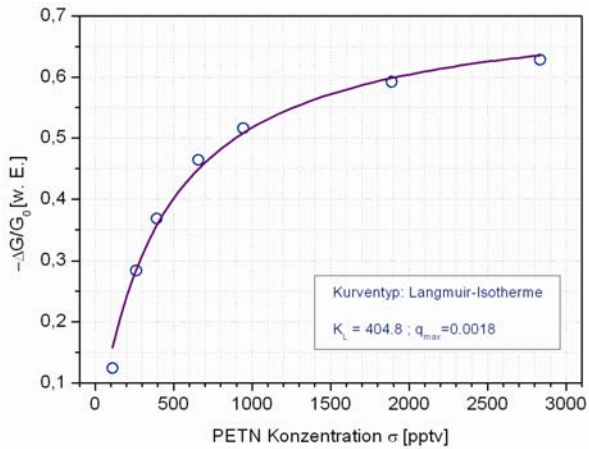
Abbildung 6-27

Zeitabhängige Sensorreaktion bei unterschiedlichen PETN-Konzentrationen im Trägergas. Zum Zeitpunkt „*“ wurde der Sensor mittels UV-Strahlung gereinigt. Die Messungen sind daher als nicht kontinuierlich zu betrachten und nur zur Veranschaulichung aneinandergereiht.

wird ersichtlich, dass der Sensor einige Minuten benötigt, um eine konstante Leitfähigkeit zu erlangen. Diese Verzögerung ist nicht in dem direkten Verhalten der Nanostrukturen, sondern in der Geometrie der aus serienmäßigen Vakuumbauteilen bestehenden Sensorkammer begründet. Demnach wird entsprechend Zeit benötigt, um das Volumen der Sensorkammer mit den eingeleiteten Explosivstoffdämpfen zu konditionieren. Es ist daher anzunehmen, dass die Stabilisierung der Leitfähigkeit mit einer auf die Bedürfnisse des Sensors angepassten Messzelle bei entsprechen kleineren Volumina weitaus schneller erfolgt.

Die minimalen normalisierten Sensorströme der Messungen aus *Abbildung 6-27* wurden in *Abbildung 6-28* entsprechend der jeweiligen PETN-Konzentration aufgetragen. Der Kurvenverlauf zeigt bei niedrigen Explosivstoffkonzentrationen eine große Steilheit, welche bei PETN-Konzentrationen im ppm-Bereich stark abnimmt.

Der mit steigender Konzentration abflachende Kurvenverlauf der *Abbildung 6-28* entspricht der Charakteristik einer Sättigungskurve und lässt eine Oberflächensättigung der Sensorstrukturen vermuten. Entsprechend wurde eine Langmuir-Isotherme zur Verbindung der einzelnen Messpunkte herangezogen. Basierend auf der sehr guten Korrelation der Langmuir-Anpassung können die Resultate der Kalibrationskurve letztlich als Oberflächensättigung durch adsorbierende PETN-Moleküle analog zu den von Langmuir beschriebenen Mechanismen verstanden werden [94].

**Abbildung 6-28**

Sättigungskurve eines TiO_2 -Sensorelements in guter Näherung zu einer Langmuir-Adsorptionsisotherme.

Im Weiteren kann *Abbildung 6-28* als Kalibrationskurve des Sensorelements verstanden werden, da aus den erhaltenen normierten Strömen direkte Zusammenhänge zu der vorliegenden PETN-Konzentration bestehen. Die Kalibrationskurve enthält wichtige Informationen über die Sensitivität des verwendeten Sensorsystems, welche sich durch die Steilheit der Kurve zum Ausdruck bringt. Je größer die Steilheit der Kalibrationskurve ist, desto größer ist auch die Empfindlichkeit des Sensorsystems auf PETN-Spuren.

Der entwickelte Sensorchip zeigt bei PETN-Konzentrationen unterhalb von 400 ppt die größte Steilheit, wodurch der Sensor in der Lage ist, unterhalb dieser Konzentration zwischen geringsten Konzentrationsdifferenzen zu diskriminieren.

Bei detaillierterer Betrachtung der Diodenkennlinie in *Abbildung 6-26* wird eine gut aufgelöste Stromdifferenz von etwa 500 nA zwischen dem Strom der PETN-Konzentration von 112 ppt und dem Strom unter reinem Argon-Gas ersichtlich. Durch diese Differenz im Stromfluss wird deutlich, dass der Sensor durchaus in der Lage wäre, weitaus niedrigere PETN-Konzentrationen als die nachgewiesenen 112 ppt zu erfassen.

Die in der vorliegenden Arbeit herausgearbeitete PETN-Nachweisgrenze des Sensorsystems wurde lediglich durch die instrumentellen Gegebenheiten auf 112 ppt eingeschränkt, da niedrigere PETN-Konzentrationen nicht mehr mit ausreichender Genauigkeit generiert werden konnten.

6.3.4 Fazit

Die Entwicklung von Sensoren zur Detektion geringster Mengen an Explosivstoffdämpfen ist durch die niedrigen Dampfdrücke und die daraus folgende äußerst geringen Menge an Explosivstoffmolekülen in der Umgebung eine nicht triviale Aufgabe. Entsprechend der vorliegenden Untersuchungen zeigen sich Anatas-Nanoröhren als ein vielversprechendes Material zum Aufbau hochempfindlicher Explosivstoffsensoren.

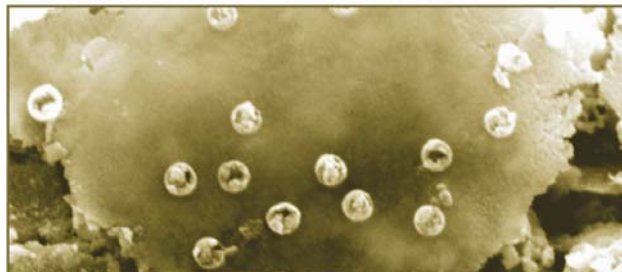
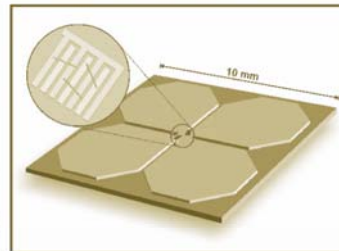
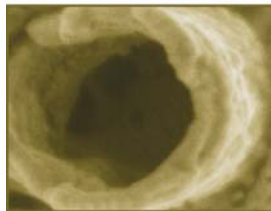
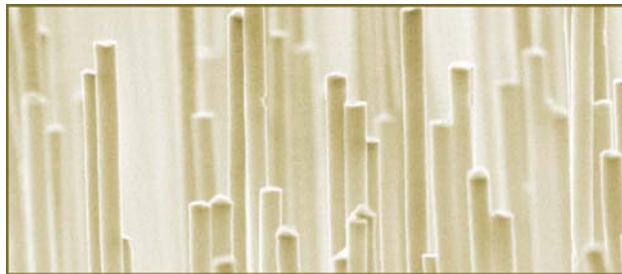
Die in diesem Abschnitt beschriebene Verfahrensweise ermöglicht den einfachen und kostengünstigen Aufbau nanoskaliger Sensorsysteme. Die verwendeten TiO_2 -Nanoröhren zeigten mit zunehmender PETN-Konzentration eine reduzierte Leitfähigkeit. Bereits das in dieser Arbeit entwickelte und nicht optimierte Sensorelement besitzt als Labormuster bei Anwendung unter Argon-Atmosphäre eine äußerst geringe Nachweisgrenze für PETN von nur 112 ppt. Nach derzeitigem Kenntnisstand ist dies die niedrigste Nachweisgrenze, welche für Nanosensoren zur Detektion von PETN mittels metalloxidischer Nanoröhren berichtet wurde.

Das entwickelte Sensorelement besitzt zudem gegenüber PETN eine Sensitivität weit unterhalb bereits etablierter Systeme, wie z. B. im Einsatz der Flugsicherung befindliche Schnüffelgeräte mit einer Nachweisgrenze von 2000 ppt oder angewandte Lumineszenz-Methoden mit einer Detektionsgrenze von etwa 20 ppb in der Gasphase [357]. Basierend auf dem angenommenen Detektionsmechanismus ist davon auszugehen, dass der Sensor auf weitere Nitro- bzw. Nitratverbindungen mit ähnlichem Verhalten reagiert.

Zusätzlich zur hohen Empfindlichkeit besitzt das entwickelte Sensorelement weitere Vorteile, ausgehend von den minimal dimensionierten Abmessungen des eigentlichen Sensorbereiches und der daraus resultierenden geringen Masse. Hieraus eröffnen sich vielfältige Applikationen in ebenso vielfältigen Anwendungsbereichen.

RESÜMEE UND PERSPEKTIVE

- 7.1 RESÜMEE
- 7.2 PERSPEKTIVE



7.1 RESÜMEE

Die Entwicklungen und Untersuchungen der vorliegenden Arbeit dienten in erster Linie der Zielsetzung, metalloxidische Nanoröhren mittels chemisch-reduktiver Abscheidung und der Verwendung eines porösen Polymer-Templats herzustellen.

Es konnte zunächst gezeigt werden, dass durch die Modifizierung der Abscheidung vorgelagerten Schritte die Voraussetzungen für eine filigranere Röhrendeposition ermöglicht wurde. Durch entsprechende Badzusätze konnte die zur metalloxidischen Abscheidung notwendige partikuläre Voraktivierung derart optimiert werden, dass sich zum Zeitpunkt der Deposition etwa 2600 katalytisch wirkende Keime je Quadratmikrometer mit einer mittleren Keimhöhe von weniger als 5 nm auf der Templatoberfläche befanden. Die jeweiligen Aktivierungsvorgänge wurden zeitlich optimiert, so dass einzelne Zwischenschritte innerhalb weniger Sekunden vollzogen werden können.

Der optimierten Voraktivierung schloss sich die Entwicklung des metalloxidischen Abscheideprozesses an. Als das für die metalloxidische Röhrendeposition zielführende und aus verschiedenen Betrachtungen heraus optimale Reduktionsmittel wurde Dimethylaminoboran befunden.

Von zentraler Bedeutung war im Weiteren die Ausarbeitung bestmöglicher Badparameter wie *pH*-Wert, Temperatur, Metallsalz- und Reduktionsmittelkonzentration zum Erhalt definierter Nanoröhren. Die jeweiligen Veränderungen in der Abscheidungsgüte bei Variation einzelner Badparameter wurden ausführlich dokumentiert. Als Resultat konnten extrem dünnwandige Nanoröhren auf Basis verschiedener Metalloxide mit einer Material übergreifenden Depositionsgenauigkeit von bis zu 1 nm min^{-1} bei Temperaturen zwischen 3°C und 20°C hergestellt werden.

Mit dem entwickelten Abscheideverfahren ist es erstmals möglich, metalloxidische Nanoröhren mit gezielt variierbaren Außendurchmessern im Bereich von 50-100 nm und genau definierbaren Wandungen von 10-40 nm Stärke zu synthetisieren. Die Röhren besitzen eine nahezu einwandfrei runde Röhrengometrie und sind bereits ab Wandstärken von 10-12 nm ausreichend stabil.

Im Zeitraum der Dissertation wurden Nanoröhren aus den Materialien ZnO, TiO₂, Sm₂O₃, CeO₂ und ITO erfolgreich hergestellt und deren Komposition mittels unterschiedlicher analytischer Verfahren bestätigt. Durch die Kombination der verschiedenen Metalloxide konnte deren Leitfähigkeit sowie deren Oberflächenbeschaffenheit gezielt manipuliert werden. Dies wurde u. a. durch die Präparation elektrisch leitfähiger Indium-Zinnoxid-Nanoröhren mit einem definierten SnO₂-Massenanteil von $w = 6\%$ sowie mit Al₂O₃-Keimen auf einer ZnO-Röhrenoberfläche demonstriert.

Die schnelle Übertragbarkeit und Anpassungsfähigkeit der Syntheseparameter auf verschiedenartige Metalloxide sowie die Möglichkeit, beliebige oxidische Mischsysteme zu generieren, sind bedeutende Voraussetzungen für die zukünftige Schöpfung maßgeschneiderter Röhrenmaterialien, welche bereits heute von wissenschaftlicher und technologischer Relevanz sind.

Die mit Beginn der Arbeit noch nicht geklärte Strukturfreistellung, Probenaufreinigung sowie die nachhaltige Präparation, wurde durch die Entwicklung neuartiger Mechanismen und der Konstruktion unterstützender Werkzeuge bis zur reproduzierbaren Anwendung optimiert.

Mit Voranschreiten der Untersuchungen wurde im Verlauf der vorliegenden Arbeit stets auf neue Erkenntnisse reagiert und dadurch die ursprüngliche Thematik bis hin zu anwendungsspezifischen Prototypen erweitert.

Die Ursache der aus der Strukturfreistellung resultierenden fragmentalen Röhrengebilde wurde durch Untersuchung dieser Bruchdefekte während der Separation vom Polymermaterial intensiver betrachtet. Die Bruchdefekte konnten auf ein Quellen des Polymer-Templats im Zuge dessen Auflösung zurückgeführt werden. In der Folge wurde daher das Lösungsmittel von 1,2-Dichlormethan durch 1,2-Dichlorethan ersetzt.

Im mittleren Teil dieser Arbeit wurden Kern-Schale-Komposite aus Zinkoxidröhren gefüllt mit Platin bzw. Gold hergestellt und deren statisches Verhalten eingehend untersucht und verglichen. Es wurde ein duktiles Verhalten der metalloidischen Röhren unter Anwesenheit eines metallischen Kerns beobachtet, welches in direktem Gegensatz zu dem zuvor beobachteten spröden Verhalten der ungefüllten Nanoröhren steht. Während die platingefüllten Strukturen

eine erhöhte Stabilität gegenüber den goldgefüllten Strukturen aufwiesen, wurde festgestellt, dass sämtliche Strukturen nicht auf einem Substrat frei stehend präpariert werden können und die Platinkomposite zur Aggregation neigen. Die Ursache hierfür wurde in einwirkenden Kräften während der Strukturtrocknung ausgehend von verdampfenden Lösungsmittel gefunden.

Hiervon ausgehend wurde ein Verfahren erläutert, welches es unkompliziert, schnell und kostengünstig ermöglicht, die Aggregation der Strukturen zu unterbinden und frei stehende Nanostrukturen, sogenanntes Nanogras, mit einem hohen Aspektverhältnis von bis zu 1:375 zu generieren. Das für den Labormaßstab beschriebene Verfahren kann direkt auf größere Systeme übertragen werden. Durch kommerziell erhältliche großflächige Polymer-Template wäre es mit dem derzeitigem Entwicklungsstand direkt möglich, Kern-Schale-Nanogräser in Flächen von 20×30 cm herzustellen. Das von diesen Nanogräsern ausgehende Anwendungspotenzial ist derzeit nicht ansatzweise abschätzbar.

Im letzten Teil dieser Arbeit wurde das Anwendungspotenzial hergestellter Anatas-Nanoröhren eingehender betrachtet. Mit Untersuchungen zum Phasenumwandlungsverhalten von TiO_2 -Röhren konnte gezeigt werden, dass die Anatas-Nanoröhren, bereits bei niedrigerer Temperatur als von mikrostrukturierten Systemen her bekannt, von der Anatas- in die Rutil-Phase übergehen und dieser Vorgang zudem kontrolliert gesteuert werden kann. Es wurden daraufhin Rutil/Anatas-Mischphasenröhren hergestellt und diese auf deren fotokatalytische Eigenschaften hin untersucht. Im Vergleich mit kommerziell erhältlichen Systemen, anhand von Literaturdaten, zeigten die hergestellten Mischphasenröhren eine erhöhte fotokatalytische Aktivität.

Anhand hergestellter und als frei stehend präparierter TiO_2/Pt -Komposit-Strukturen konnte ein neuartiger Kondensator, von nanoskaligen Dimensionen ausgehend, bis zum makroskopischen Bauteil aufgebaut werden. Hierbei wurden unter Verwendung etablierter Systeme und Materialien Mechanismen entwickelt, welche die Herstellung eines, einem Prototypen entsprechenden, Ultrakondensators ermöglichten. Die elektronischen Charakteristika des Prototypen wurden in Bezug auf dessen Durchschlagspannung, Entladeverhalten und Kapazität hin bestimmt.

Mittels CAD wurde rechnergestützt eine Sensorplattform, basierend auf einer für die mittleren Nanoröhrenlängen angepassten Mäanderstruktur, konstruiert und lithografisch auf einem Siliziumsubstrat hergestellt. Unter Verwendung von TiO_2 -Nanostrukturen wurde mit der Sensorplattform ein Sensorelement entwickelt, dessen Funktion auf die Detektion des Explosivstoffs PETN untersucht wurde.

Hierfür war es notwendig, die messtechnische Infrastruktur zu schaffen, indem ein System zur Herstellung unterschiedlicher definierter Explosivstoffkonzentrationen sowie deren Detektion in einer systemintegrierten Messkammer konstruiert und aufgebaut wurde. Das Verhalten eines in der Messkammer befindlichen Sensorelements wurde bei verschiedenen PETN-Konzentrationen mittels einer 4-Leitermessung charakterisiert. Bereits der unoptimierte Prototyp war unter Laborbedingungen in der Lage auf eine bis dato nicht veröffentlichte niedrige PETN-Konzentration signifikant anzusprechen.

7.2 PERSPEKTIVE

Obgleich die zuvor angefertigte Zusammenfassung dieser Arbeit über ein weites Spektrum bei der Präparation von metalloxidischen Nanoröhren und deren Anwendungsbereichen berichtet, darf diese nicht als die Thematik abschließend verstanden werden.

Vielmehr zeigte sich mit den zunehmend über diese Strukturen gewonnenen Erkenntnissen, dass in der für diese Dissertation zur Verfügung stehenden Zeit nur ein äußerst kleiner Teil des von diesen vielfältigen Strukturen ausgehenden wissenschaftlichen und auch anwendungsbezogenen Potenzials untersucht werden konnte.

Die Resultate dieser Arbeit bieten daher im Bereich nanoskaliger metalloxidischer Röhrensysteme einige interessante Anknüpfungspunkte für weitere Experimente und Untersuchungen. Bereits die Herstellung weiterer Metalloxide und der daraus möglichen Mischoxide stellen interessante Ziele für weitere Arbeiten dar. Zudem ist es vorstellbar, neben Kern-Schale-Kompositen auch mehrlagige Röhrensysteme sowohl aus unterschiedlichen Metalloxiden als auch aus der

Kombination von Metall und Metalloxiden herzustellen. Die hierbei zu ergründenden Materialeigenschaften und daraus resultierenden Anwendungspotenziale sind derzeit schier unvorstellbar.

Die Entstehung von Röhrenfragmenten konnte zwar hinsichtlich längerer Röhrenfragmente optimiert werden, jedoch gelang es in der vorliegenden Arbeit nicht, dünnwandige metalloxidische Nanoröhren in der vollen Länge von 10 μm bzw. 30 μm zu erhalten. Weiterhin erscheint die mehrfache zentrifugale Probenaufreinigung, welche zwar einwandfreie Resultate erzielt, als sehr zeitaufwendig und kompliziert. Zudem bringt eine höhere Oberflächenreinheit mit jedem weiteren Reinigungsschritt eine drastische Verringerung der Röhrenanzahl mit sich. Diesbezüglich wäre es erstrebenswert, weitere Untersuchungen und Optimierungen voranzutreiben oder evtl. gänzlich auf andere Verfahren zur Templatbeseitigung und Röhrenaufreinigung, wie z. B. dem Sauerstoffplasma-Ätzen¹⁵, überzugehen [358, 359].

Als wissenschaftlich reizvoll müssen die duktilen Eigenschaften der keramischen Röhrenwandung im Kern-Schale-Kompositverbund gewertet werden. Diese Phänomene wurden bei Zinkoxid erstmals beobachtet und müssen in unmittelbarem Zusammenhang mit der amorphen ZnO-Struktur und dem Metallkern stehen. Untersuchungen zur Klärung dieser Eigenschaften sollten angestrebt werden.

Aufgrund der geringen Dimensionen der hergestellten Nanoröhren ergaben sich sowohl für die Materialanalytik als auch für den Umgang mit den Strukturen an sich neue Herausforderungen. Aussagekräftige Röntgendiffraktogramme zur Strukturaufklärung konnten nur unter immensem Materialverbrauch bei ausschließlich Anatas- und getemperten ITO-Nanoröhren gewonnen werden. Erst eine TEM-Analyse an Komposit-Strukturen ergab eine amorphe Struktur des ungetemperten Oxidmaterials am Beispiel von Zinkoxid, welche jedoch ebenfalls nur erschwert möglich war.

In der vorliegenden Arbeit durchgeführte TEM-Untersuchungen wurden auf ZnO/Pt Kern-Schale-Strukturen beschränkt. Die notwendigen Probenvorberei-

¹⁵ Eine Plasmaätzanlage steht der Arbeitsgruppe über ein Verbundprojekt seit dem Ende dieser Arbeit zur Verfügung.

tungen der filigranen Nanostrukturen erwiesen sich als äußerst schwierig, wobei sich die ungefüllten Nanoröhren – unter Anwendung derzeit gängiger Präparationsmethoden – als nicht ausreichend gut präparierbar herausstellten. Allerdings stellt gerade die TEM gestützte Strukturaufklärung dieser Röhren eine überaus wichtige Thematik dar, welche es zukünftig zu untersuchen gilt. Demnach ist es erforderlich, hierfür erweiterte Schritte und Überlegungen zur zielgerichteten Probenpräparation zu erarbeiten.

Die hergestellten Nanogräser bieten interessante Ansätze für weitere Projekte. Im Bereich Fotovoltaik wird durch die stehenden Strukturen eine erhöhte Wechselwirkung mit einfallender Strahlung ermöglicht. Strukturen können zudem mehrschichtig hergestellt werden, so dass z. B. der Frontkontakt einer Solarzelle in Form von einer ITO- oder ZnO:Al-Schale direkt auf jeder Einzelstruktur vorhanden ist.

Die immense Oberfläche der Nanogräser sind vielseitige Anwendungsmöglichkeiten im Bereich der heterogenen Katalyse sowie bei der Herstellung von Elektroden von Interkalationsbatterien oder Brennstoffzellen. Neben deren Verwendung zur Herstellung von Elektrolytkondensatoren ist der Einsatz dieser Strukturen zudem in vielen elektrochemischen Systemen denkbar, welche eine große Oberfläche erfordern.

Das in dieser Arbeit beschriebene, neuartige Konzept zur Herstellung von Hochleistungskondensatoren besitzt ein großes Potenzial. So sind mit der Verwendung von BaTiO₃ als Zwischendielektrikum drastische Steigerungen der bereits im Labor erzielten Kapazitäten zu erwarten. In der Literatur werden unterschiedliche Abscheideverfahren beschrieben, welche unkomplizierte Lösungen bei teilweise niedrigen Temperaturen zur Herstellung von BaTiO₃-Systeme bieten [317, 360-362], wobei auch hierbei andere Füllstoffsysteme auf deren Kapazitätssteigerung hin zu prüfen sind.

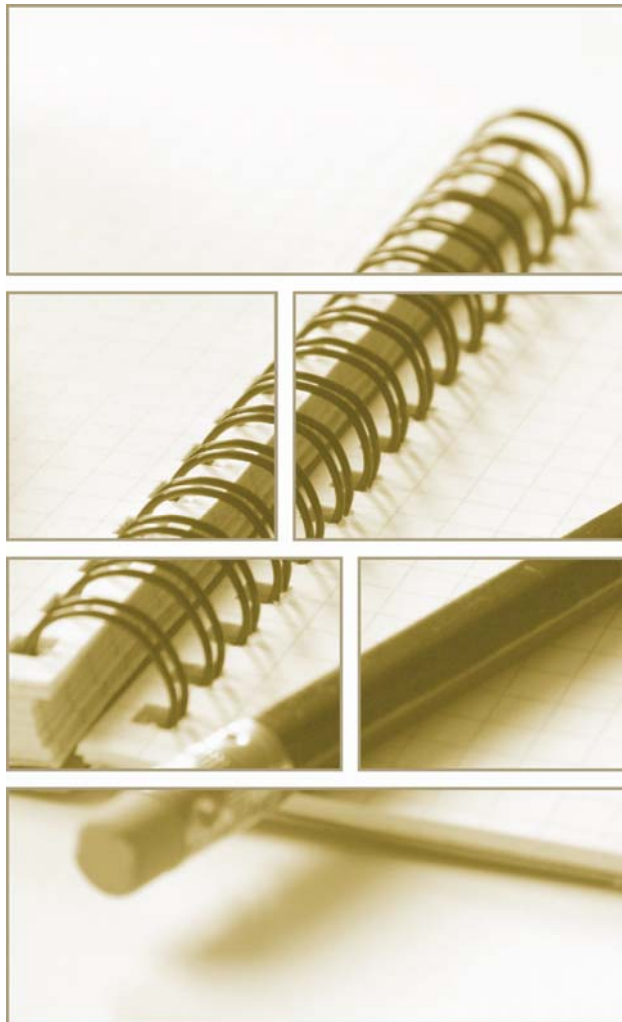
Der Leckstrom eines solchen Nanokondensators und die daraus resultierende Dauer der Kapazitätserhaltung, sowie die Anzahl an Lade- und Entladezyklen, die zum Kapazitätsverlust des Kondensators führen, sind wichtige Parameter, welche es zukünftig zu bestimmen gilt. Da die Strukturdichte für die Energiespeicherung eine entscheidende Rolle spielt, sollte angestrebt werden, die Zusammenhänge zwischen Strukturdichte, Röhrendurchmesser sowie Röhren-

wandstärken in Bezug auf die Flächenkapazität mittels der Finite-Elemente-Methode (FEM) zu simulieren oder im Versuch zu ermitteln.

Im Bereich der hochsensitiven Explosivstoffsensorik eröffnen sich Fragestellungen, welche je nach Einsatzzweck und geografischem Einsatzgebiet des Sensorsystems in unterschiedlicher Form ausgearbeitet und beantwortet werden müssen. Es existieren bereits zahlreiche Überlegungen, den Sensorbaustein sowohl in seiner Konstruktion als auch in seiner materialwissenschaftlichen Auslegung anwendungsorientiert zu modifizieren und zu optimieren, woraus sich zudem weitere interessante wissenschaftliche Fragestellungen ergeben. Im Detail können hierüber derzeit jedoch keine weiteren Informationen veröffentlicht werden.

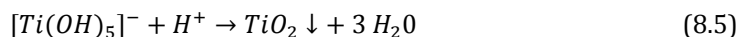
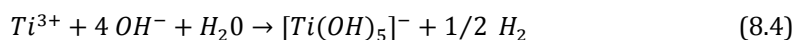
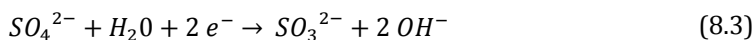
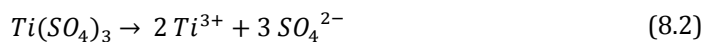
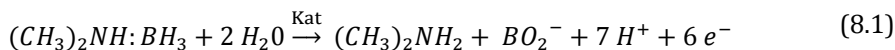
ANHANG

- 8.1 DEPOSITIONSREAKTIONEN
- 8.2 NANOKONDENSATOR - ERGÄNZUNGEN
- 8.3 CHEMIKALIENLISTE

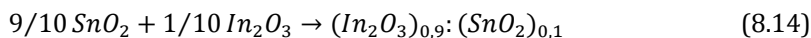
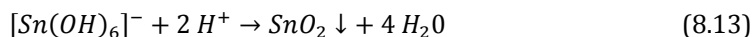
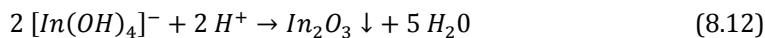
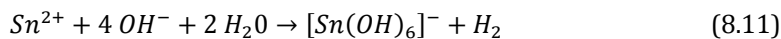
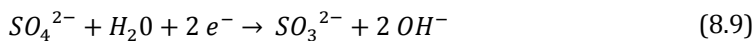
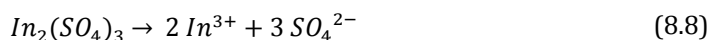
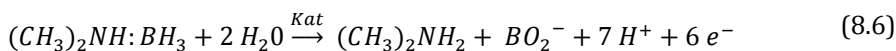


8.1 DEPOSITIONSREAKTIONEN

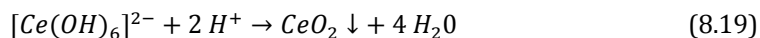
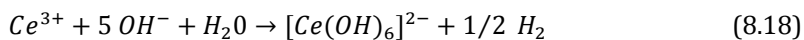
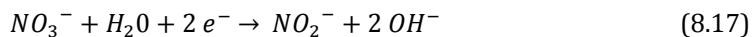
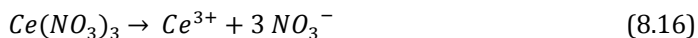
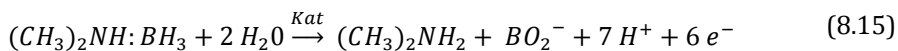
8.1.1 Titandioxid – TiNTs



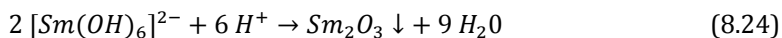
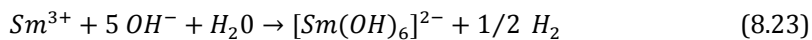
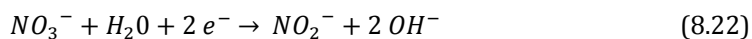
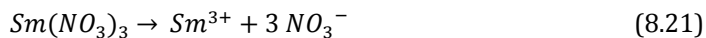
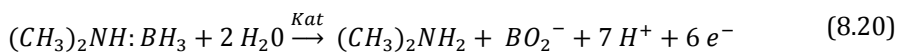
8.1.2 Indium-Zinnoxid – ITO-NTs



8.1.3 Cer(IV)-Oxid – CeNTs



8.1.4 Samariumoxid – SmNTs



8.2 NANOKONDENSATOR – ERGÄNZUNGEN

8.2.1 Kondensatormodell

Die in *Abbildung A-1* veranschaulichte Modelldarstellung des Komposit-Kondensators wurde stark vereinfacht dargestellt und berücksichtigt keine Geometriefaktoren oder Feldeffekte zwischen den beiden Polen.

Jede Struktur ist in der vereinfachten Darstellung von vier gegenpoligen Strukturen umgeben, wie dies durch die Bereiche (a) und (b) schematisch dargestellt ist. Bereich (c) illustriert die $\frac{1}{4}$ -Aufteilung der Strukturen untereinander, welche zu dem in *Abschnitt 6.2.3* grob abgeschätzten Kapazitäten führen.

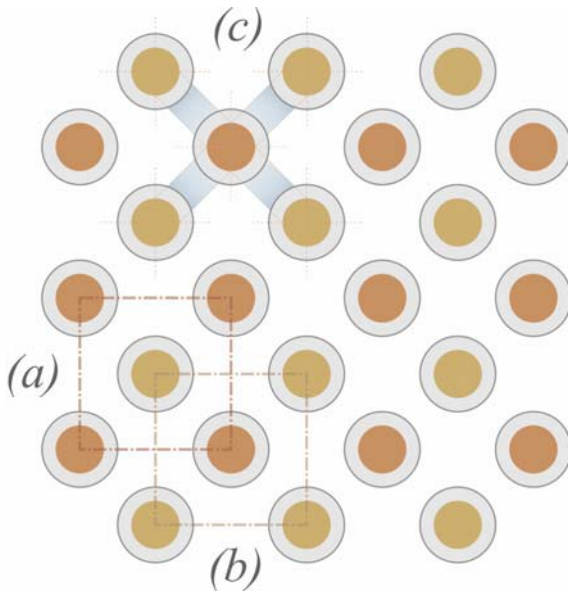


Abbildung A-1

Illustration des stark vereinfachten Modells eines Nanokomposit-Kondensators zur etwaigen Abschätzung der Kapazität dieses Kondensatortyps bei Verwendung verschiedener Dielektrika (vgl. *Abschnitt 6.2.3*).

8.2.2 Berechnung der Bruttokondensatorfläche

Basierend auf einer Strukturdichte mit 10^9 Strukturen/ cm^2 wurde die Gesamtfläche der Kondensatorstrukturen (Nanogras) ausgehend von einer Templatfläche (Kondensatorgrundfläche) mit $0,3 \times 0,4 \text{ cm}^2$ und einer mittleren Strukturlänge von $13 \text{ }\mu\text{m}$ als Zylindermantelfläche wie folgt berechnet:

Strukturlänge: $0,0013 \text{ cm}$ ($13 \text{ }\mu\text{m}$)

Röhre d_{innen} : $0,000006 \text{ cm}$ (60 nm)

Strukturdichte: 10^9 Strukturen je cm^2

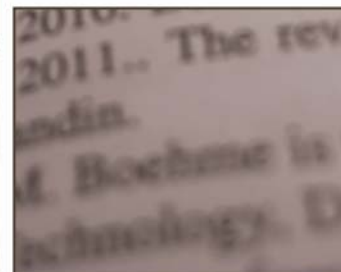
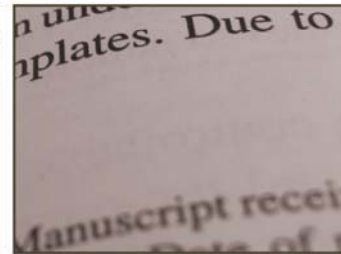
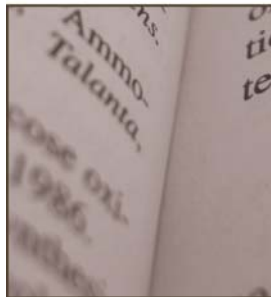
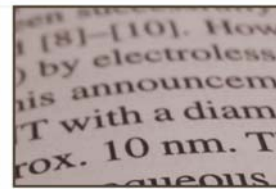
Grundfläche: $\text{ca. } 0,3 \text{ cm} \times 0,4 \text{ cm} = 0,12 \text{ cm}^2$

$$A_{\text{Brutto}} = \frac{2\pi * 0,000003 \text{ cm} \cdot 0,0013 \text{ cm} \cdot 10^9 \text{ Strukturen cm}^{-2}}{0,12 \text{ cm}^2} = 2,94 \text{ cm}^2$$

8.3 CHEMIKALIENLISTE

Bezeichnung	Summenformel	Qualität	CAS- Nummer
Aceton	C ₃ H ₆ O	reinst >98%	67-64-1
Argon	Ar	5.0	7440-37-1
Bleiacetat-trihydrat	(CH ₃ COO) ₂ Pb	puris. ≥99,5%	6080-56-4
Cer(III)-Sulfat	Ce(NO ₃) ₃	puris. p.a., ≥99,0%	10294-41-4
Dimethylaminoboran	C ₂ H ₁₀ BN	reinst	74-94-2
1,2-Dichlorethan	C ₂ H ₄ Cl ₂	>99,8%	107-06-2
1,2-Dichlormethan	CH ₂ Cl ₂	>99,8%	75-09-2
Epoxidharz		Delomonopox AD288	
Farbpaste		RAL 9005 Poxysystems	
Gold-Depositionsbad		Gold-SF, Metakem	
Indium(III)-Sulfat	In(SO ₄) ₃	99,99%	13464-82-9
Kobaltnitrat	Co(NO ₃) ₂	99,999%	10026-22-9
Kohlenstoffdioxid	CO ₂	technisch, flüssig	124-38-9
Kupfersulfat	CuSO ₄ ·5H ₂ O	puris. p.a.,	7758-98-7
Milli-Q-Wasser	H ₂ O	reinst	7732-18-5
Natriumhydroxidplättchen	NaOH	pellets, 99,99%	1310-73-2
Palladium-(II)-Chlorid	PdCl ₂	<i>ReagentPlus</i> ®, 99%	7647-10-1
Pentaerythritoltetranitrate	C ₅ H ₈ N ₄ O ₁₂	puris. p.a.	78-11-5
Platin-Depositionsbad		Pt-OH, Metakem	
Polymer-Template			
2-Propanol	C ₃ H ₈ O	reinst >98%	67-63-0
Salzsäure	HCl	ACS reagent, 37%	7647-01-0
Samarium(III)-Nitrat	Sm(NO ₃) ₂	puris. p.a., ≥99,9%	13759-83-6
Schwefelsäure	H ₂ SO ₄	puris. p.a., ≥50%	7664-93-9
Silbernitrat	AgNO ₃	ACS reagent, ≥99,0%	7761-88-8
Silbersulfat	Ag ₂ SO ₄	puris. p.a., ≥99,0%	10294-26-5
Tetrafluorborsäure	BF ₃	48 % in H ₂ O	16872-11-0
Titan(III)-Sulfat-Lösung	Ti(SO ₄) ₂	~45 % in verd. H ₂ SO ₄	19495-80-8
Zink(II)-Nitrat hexahydrat	Zn(NO ₃) ₂	puris. p.a., ≥99,0%	10196-18-6
Zinn(II)-Chlorid dihydrat	ZnCl ₂	puris. p.a.	10025-69-1
Zinn(II)-Sulfat	SnSO ₄	puris. p.a., ≥99,0%	7488-55-3

QUELLENVERZEICHNIS



- [1] Iijima, S., *Helical microtubules of graphitic carbon*. Nature, 1991. **354**(6348): p. 56-58.
- [2] Patzke, G.R., F. Krumeich, and R. Nesper, *Oxidic Nanotubes and Nanorods—Anisotropic Modules for a Future Nanotechnology*. Angewandte Chemie International Edition, 2002. **41**(14): p. 2446-2461.
- [3] Wu, Y., et al., *Inorganic Semiconductor Nanowires: Rational Growth, Assembly, and Novel Properties*. Chemistry – A European Journal, 2002. **8**(6): p. 1260-1268.
- [4] Rao, C.N.R., et al., *Inorganic nanowires*. Progress in Solid State Chemistry. **31**(1-2): p. 5-147.
- [5] Kumar, C.S.S.R., *Magnetic nanomaterials*. 2009, Weinheim: Wiley-VCH.
- [6] Rodríguez, J.A. and M.F. García, *Synthesis, properties, and applications of oxide nanomaterials*. 2007, Weinheim: Wiley-VCH.
- [7] Niederberger, M. and N. Pinna, *Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents: Synthesis, Formation, Assembly and Application*. 2009, Heidelberg: Springer.
- [8] Rackauskas, S., et al., *A novel method for metal oxide nanowire synthesis*. Nanotechnology, 2009. **20**(16): p. 165603
- [9] Gu, G., et al., *Tungsten Oxide Nanowires on Tungsten Substrates*. Nano Letters, 2002. **2**(8): p. 849-851.
- [10] Lu, J.G., *Metal Oxide Nanowires: Synthesis, Characterization and Device Applications*. 2006.
- [11] Juhasz, R., N. Elfström, and J. Linnros, *Controlled Fabrication of Silicon Nanowires by Electron Beam Lithography and Electrochemical Size Reduction*. Nano Letters, 2004. **5**(2): p. 275-280.
- [12] Xiangao, Z., et al., *Fabricating a silicon nanowire by using the proximity effect in electron beam lithography for investigation of the Coulomb blockade effect*. Nanotechnology, 2011. **22**(3): p. 035302.
- [13] Contreras, A.M., et al., *Fabrication of platinum nanoparticles and nanowires by electron beam lithography (EBL) and nanoimprint lithography (NIL): comparison of ethylene hydrogenation kinetics*. Catalysis Letters, 2005. **100**(3): p. 115-124.

- [14] Geissler, M., et al., *Fabrication of Metal Nanowires Using Microcontact Printing*. Langmuir, 2003. **19**(15): p. 6301-6311.
- [15] Singh, H., P.E. Laibinis, and T.A. Hatton, *Synthesis of Flexible Magnetic Nanowires of Permanently Linked Core-Shell Magnetic Beads Tethered to a Glass Surface Patterned by Microcontact Printing*. Nano Letters, 2005. **5**(11): p. 2149-2154.
- [16] Fang, T.-H. and W.-J. Chang, *Nanolithography and nanoindentation of tantalum-oxide nanowires and nanodots using scanning probe microscopy*. Physica B: Condensed Matter, 2004. **352**(1-4): p. 190-199.
- [17] Lee, W.K., et al., *Fabrication of gold nanowires by electric-field-induced scanning probe lithography and in situ chemical development*. Small, 2007. **3**(2): p. 249-54.
- [18] Chang, P.-C., et al., *ZnO Nanowires Synthesized by Vapor Trapping CVD Method*. Chemistry of Materials, 2004. **16**(24): p. 5133-5137.
- [19] Calarco, R. and M. Marso, *GaN and InN nanowires grown by MBE: A comparison*. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 2007. **87**(3): p. 499-503.
- [20] Rahm, A., et al., *Pulsed-laser deposition and characterization of ZnO nanowires with regular lateral arrangement*. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 2007. **88**(1): p. 31-34.
- [21] Li, M., et al., *Bottom-up assembly of large-area nanowire resonator arrays*. Nat Nano, 2008. **3**(2): p. 88-92.
- [22] Yang, W.F., et al., *Electrical transport of bottom-up grown single-crystal Si 1- x Ge x nanowire*. Nanotechnology, 2008. **19**(22): p. 225203.
- [23] Li, J., et al., *Bottom-up approach for carbon nanotube interconnects*. Applied Physics Letters, 2003. **82**(15): p. 2491-2493.
- [24] Li, X., et al., *Bottom-Up Growth of Carbon Nanotube Multilayers: Unprecedented Growth*. Nano Letters, 2005. **5**(10): p. 1997-2000.
- [25] Bhushan, B., *Springer Handbook of Nanotechnology*, in Part A. 2010, Springer: Berlin. p. 231.
- [26] Yu, S., et al., *Nano Wheat Fields Prepared by Plasma-Etching Gold Nanowire-Containing Membranes*. Nano Letters, 2003. **3**(6): p. 815-818.

- [27] Rauber, M., et al., *Highly-Ordered Supportless Three-Dimensional Nanowire Networks with Tunable Complexity and Interwire Connectivity for Device Integration*. Nano Letters, 2011. **11**(6): p. 2304-2310.
- [28] Toimil Molares, M.E., et al., *Etched heavy ion tracks in polycarbonate as template for copper nanowires*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2001. **185**(1-4): p. 192-197.
- [29] Ye, Z., et al., *Template-based fabrication of nanowire–nanotube hybrid arrays*. Nanotechnology, 2008. **19**(32): p. 325303.
- [30] Ali, M., et al., *Biosensing and Supramolecular Bioconjugation in Single Conical Polymer Nanochannels Facile Incorporation of Biorecognition Elements into Nanoconfined Geometries*. Journal of the American Chemical Society, 2008. **130**(48): p. 16351-16357.
- [31] Yameen, B., et al., *Single Conical Nanopores Displaying pH-Tunable Rectifying Characteristics Manipulating Ionic Transport With Zwitterionic Polymer Brushes*. Journal of the American Chemical Society 2009. **131**: p. 2070-2071.
- [32] Dobrev, D., et al., *Conical etching and electrochemical metal replication of heavy-ion tracks in polymer foils*. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 2001. **19**: p. 1385-1387.
- [33] Aravamudhan, S., et al., *Porous silicon templates for electrodeposition of nanostructures*. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 2007. **87**(4): p. 773-780.
- [34] Dalchiele, E.A., et al., *Silver nanowires electrodeposited into nanoporous templates: Study of the influence of sizes on crystallinity and structural properties*. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2007. **37**(1-2): p. 184-188.
- [35] Nourmohammadi, A., M.A. Bahrevar, and M. Hietschold, *Sol-gel electrophoretic deposition of PZT nanotubes*. Materials Letters, 2008. **62**(19): p. 3349-3351.
- [36] Zhou, Y. and H. Li, *Sol-Gel Template Synthesis of Highly Ordered LiCo_{0.5}Mn_{0.5}O₂ Nanowire Arrays and Their Structural Properties*. Journal of Solid State Chemistry, 2002. **165**(2): p. 247-253.

- [37] Cheng, M., Z. Jian-Ping, and X. Dongsheng, *Au nanoparticle arrays with tunable particle gaps by template-assisted electroless deposition for high performance surface-enhanced Raman scattering*. Nanotechnology, 2010. **21**(1): p. 015604.
- [38] Dadvand, N. and G.J. Kipouros, *Electroless Fabrication of Cobalt Alloys Nanowires within Alumina Template*. Journal of Nanomaterials, 2007: p. 46919.
- [39] Kreiner, J.G., *The identification of epoxy plasticizers using thin-layer chromatography*. Journal of Chromatography A, 1973. **75**(2): p. 271-276.
- [40] Hoyle, C.E., I.B. Rufus, and H. Shah, *Solvent effect on the photophysics of bisphenol-A-based polycarbonate and diphenylcarbonate*. Canadian Journal of Chemistry, 1995. **11**(73): p. 2062–2068.
- [41] Cornelius, T.W., et al., *Nanopores in track-etched polymer membranes characterized by small-angle x-ray scattering*. Nanotechnology, 2010. **21**(15): p. 155702.
- [42] Steinhart, M., et al., *Curvature-Directed Crystallization of Poly(vinylidene difluoride) in Nanotube Walls*. Macromolecules, 2003. **36**(10): p. 3646-3651.
- [43] Steinhart, M., et al., *Palladium Nanotubes with Tailored Wall Morphologies*. Advanced Materials, 2003. **15**(9): p. 706-709.
- [44] Jones, R.A.L., et al., *Surface-directed spinodal decomposition*. Physical Review Letters, 1991. **66**(10): p. 1326.
- [45] Sung, L., et al., *Dimensional Crossover in the Phase Separation Kinetics of Thin Polymer Blend Films*. Physical Review Letters, 1996. **76**(23): p. 4368.
- [46] Huang, Z., K.D. Harris, and M.J. Brett, *Morphology Control of Nanotube Arrays*. Advanced Materials, 2009. **21**(29): p. 2983-2987.
- [47] Didyk, A.Y., S.N. Dmitriev, and W. Vutsadakis, *Spatial overlapping of holes in nuclear-track membranes with different angular distributions*. High Energy Chemistry, 2003. **37**(2): p. 89-98.
- [48] Steckenreiter, T., et al., *Pyrolytic effects induced by energetic ions in polymers*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1999. **151**(1-4): p. 161-168.

- [49] Apel, P.Y., et al., *Etching of nanopores in polycarbonate irradiated with swift heavy ions at 15 K*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2006. **245**(1): p. 284-287.
- [50] Lang, M., et al., *Etch-pit morphology of tracks caused by swift heavy ions in natural dark mica*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2004. **218**: p. 466-471.
- [51] Chtanko, N., et al., *Etched Single-Ion-Track Templates for Single Nanowire Synthesis*. The Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(28): p. 9950-9954.
- [52] Dobrev, D., et al., *Conical etching and electrochemical metal replication of heavy-ion tracks in polymer foils*. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 2001. **19**(4): p. 1385-1387.
- [53] Vetter, J., *SEM investigations of etched heavy ion tracks*. Scanning, 1994. **16**(2): p. 118-122.
- [54] Picht, O., *Dissertation: Growth and Characterization of Bismuth Telluride Nanowires* 2010, Universität Heidelberg.
- [55] Ali, M., *Dissertation: Functionalization and Application of Ion Track-Etched Nanochannels in Polymer Membranes*. 2009, TU-Darmstadt.
- [56] Bayer, V., *Diplomarbeit: Fabrication and Characterization of Ion Track-Etched Nanochannels with Asymmetrical Geometries in Polymer Membranes*. 2008, Universität Heidelberg.
- [57] Maurer, F., *Dissertation: Textur und Feldemission metallischer Nanodrähte*. 2009, TU-Darmstadt.
- [58] Schiedt, B., *Dissertation: Characterization and application of ion track-etched nanopores*. 2007, Universität Heidelberg.
- [59] Karim, S., *Dissertation: Fabrication and characterization of gold nanowires*. 2007, Universität Marburg.
- [60] Brenner, A. and G. Riddell, *Nickel plating on steel by chemical reduction*. Journal of Research of NIST, 1946. **37**: p. 31-34.

- [61] Brenner, A. and G. Riddell, *Deposition of nickel and cobalt by chemical reduction*. Journal of Research of NIST, 1947. **39**: p. 385-395.
- [62] Brooman, E.W., *Compliant Electrodeposited and Electroless Nano-Structured and Nano-Composite Coatings to Replace Chromium Coatings*. Galvanotechnik 2005. **12**: p. 2843-2853.
- [63] Hidber, P.C., et al., *Microcontact Printing of Palladium Colloids: Micron-Scale Patterning by Electroless Deposition of Copper*. Langmuir, 1996. **12**: p. 1375-1380.
- [64] Yu, W.X., et al., *A study on the interfacial composition of the electroless-copper-plated BPDA-PDA polyimide sheet*. Journal of Materials Chemistry, 2003. **13**(4): p. 818-824.
- [65] Pascu, M., et al., *Study of electroless copper plating onto PVDF modified by radio frequency plasma treatment*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2006. **39**(10): p. 2224.
- [66] Shinkareva, E.V. and A.M. Safonova, *Precipitation of Metallic Coatings by Chemical Reduction of Nickel on Glass Microspheres*. Glass and Ceramics, 2003. **60**(7): p. 257-258.
- [67] Watanabe, H., S. Abe, and H. Honma, *Gold wire bondability of electroless gold plating using disulfiteaurate complex*. Journal of Applied Electrochemistry, 1998. **28**(5): p. 525-529.
- [68] Matthias, S., et al., *Monodisperse Diameter-Modulated Gold Microwires*. Advanced Materials, 2002. **14**(22): p. 1618-1621.
- [69] Liu, F.-M. and M. Green, *Efficient SERS substrates made by electroless silver deposition into patterned silicon structures*. Journal of Materials Chemistry, 2004. **14**(10): p. 1526-1532.
- [70] Xia, Y., et al., *Use of Electroless Silver as the Substrate in Microcontact Printing of Alkanethiols and Its Application in Microfabrication*. Langmuir, 1998. **14**(2): p. 363-371.
- [71] Chang, H., C.H. Pitt, and G.B. Alexander, *Electroless silver plating of oxide particles in aqueous solution*. Journal of Materials Science, 1993. **28**(19): p. 5207-5210.
- [72] Okinaka, Y. and M. Hoshino, *Some Recent Topics in Gold Plating for Electronics Applications*. Gold Bulletin, 1998. **31**(1): p. 3-13.

- [73] Lee, W., et al., *A Template-Based Electrochemical Method for the Synthesis of Multisegmented Metallic Nanotubes*. Angewandte Chemie International Edition, 2005. **44**(37): p. 6050-6054.
- [74] Qu, L., et al., *Facile Route to Silver Nanotubes*. Advanced Materials, 2004. **16**(14): p. 1200-1203.
- [75] Lahav, M., et al., *Nanoparticle Nanotubes*. Angewandte Chemie International Edition, 2003. **42**(45): p. 5576-5579.
- [76] Schmid, G., *Materials in nanoporous alumina*. Journal of Materials Chemistry, 2002. **12**(5): p. 1231-1238.
- [77] Marinakos, S.M., et al., *Template Synthesis of One-Dimensional Au, Au-Poly(pyrrole), and Poly(pyrrole) Nanoparticle Arrays*. Chemistry of Materials, 1998. **10**(5): p. 1214-1219.
- [78] Li, N., et al., *Electroless deposition of open-end Cu nanotube arrays*. Solid State Communications, 2004. **132**(12): p. 841-844.
- [79] Xie, G., X. Li, and H. Jiao, *Template-Synthesized Copper Nanotubes via Electroless Plating*. Journal of Dispersion Science and Technology, 2008. **29**: p. 120-123.
- [80] Tourillon, G., et al., *Electrochemically Synthesized Co and Fe Nanowires and Nanotubes*. Electrochemical and Solid-State Letters, 2000. **3**(1): p. 20-23.
- [81] Bao, J., et al., *Template Synthesis of an Array of Nickel Nanotubules and Its Magnetic Behavior*. Advanced Materials, 2001. **13**(21): p. 1631-1633.
- [82] Martin, C.R., et al., *Investigations of the Transport Properties of Gold Nanotubule Membranes*. The Journal of Physical Chemistry B, 2001. **105**(10): p. 1925-1934.
- [83] Wirtz, M., S.F. Yu, and C.R. Martin, *Template synthesized gold nanotube membranes for chemical separations and sensing*. Analyst, 2002. **127**(7): p. 871-879.
- [84] Brumlik, C.J. and C.R. Martin, *Template synthesis of metal microtubules*. Journal of the American Chemical Society, 1991. **113**(8): p. 3174-3175.
- [85] Chowdhury, T., D.P. Casey, and J.F. Rohan, *Additive influence on Cu nanotube electrodeposition in anodised aluminium oxide templates*. Electrochemistry Communications, 2009. **11**(6): p. 1203-1206.

- [86] Ertan, A., S.N. Tewari, and O. Talu, *Electrodeposition of nickel nanowires and nanotubes using various templates*. Journal of Experimental Nanoscience, 2008. **3**(4): p. 287 - 295.
- [87] Kainer, K.U., ed. *Magnesium - Eigenschaften, Anwendungen, Potentiale*. 2000, Wiley VCH: Weinheim.
- [88] Hofmann, H. and J. Spindler, eds. *Verfahren der Oberflächentechnik*. 2004, Hanser Verlag: München.
- [89] Dettner, H.W. and J. Elze, *Handbuch der Galvanotechnik. Bd. 2. Verfahren für die galvanische und stromlose Metallabscheidung*. 1966, München: Carl Hanser Verlag
- [90] Chen, Y.F., et al., *The Influence of Complexing Agent to the Function of Electroless Plating of P-Ni Alloy on Magnesium Alloy*. Advanced Materials Research, 2011. **146-147**: p. 327-330.
- [91] *Template Synthesis of Gold Nanotubes in an Anodic Alumina Membrane*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2004. **4**: p. 605-610.
- [92] Zhang, S.-H., et al., *Synthesis of silver nanotubes by electroless deposition in porous anodic aluminium oxide templates*. Chemical Communications, 2004(9): p. 1106-1107.
- [93] Alhoshan, M. and W.H. Smyrl, *Arrays of Ni nanotubes formed by an electroless deposition-template based approach: preparation and characterisation*. International Journal of Nanoparticles, 2009. **2**: p. 51-57.
- [94] Atkins, P.W. and J. de Paula, eds. *Physikalische Chemie*. Vol. 4. 2006, Wiley-VCH: Weinheim.
- [95] Charbonnier, M. and M. Romand, *Polymer pretreatments for enhanced adhesion of metals deposited by the electroless process*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2003. **23**(4): p. 277-285.
- [96] Alami, M., M. Charbonnier, and M. Romand, *Plasma Chemical Modification of Polycarbonate Surfaces for Electroless Plating*. The Journal of Adhesion, 1996. **57**(1): p. 77 - 90.
- [97] Sacher, E., ed. *Metallization of Polymers 2*. 2002, Springer: Heidelberg.

- [98] Mittal, K.L., ed. *Polyimides and Other High Temperature Polymers: Synthesis, Characterization and Applications*. Vol. 2. 2003, VSP: Leiden, Niederlande.
- [99] Charbonnier, M., M. Alami, and M. Romand, *Electroless plating of polymers: XPS study of the initiation mechanisms*. Journal of Applied Electrochemistry, 1998. **28**(4): p. 449-453.
- [100] Zoski, C.G., ed. *Handbook of electrochemistry*. 2007, Elsevier: Amsterdam.
- [101] Silvain, J.F., et al., *Electroless Coating Process of Carbon Nano Fibers by Copper Metal*. Materials Science Forum, 2007. **534-536**: p. 1445-1448.
- [102] Shijitha, T., et al., *Novel electroless process for copper coating of flyash using titania/ultraviolet-radiation/metal catalyst-system*. Applied Surface Science, 2009. **255**(13-14): p. 6696-6704.
- [103] Shukla, S., et al., *Electroless copper coating of cenospheres using silver nitrate activator*. Materials Letters, 2002. **57**(1): p. 151-156.
- [104] Kobayashi, Y., V. Salgueiriño-Maceira, and L.M. Liz-Marzán, *Deposition of Silver Nanoparticles on Silica Spheres by Pretreatment Steps in Electroless Plating*. Chemistry of Materials, 2001. **13**(5): p. 1630-1633.
- [105] Tong, H., et al., *Electroless silver deposition on Si(100) substrate based on the seed layer of silver itself*. Electrochimica Acta, 2003. **48**(17): p. 2473-2477.
- [106] Vaskelis, A., et al., *Silver nanostructured catalyst for modification of dielectrics surface*. Electrochimica Acta, 2005. **50**(23): p. 4586-4591.
- [107] Byeon, J.H. and J.-W. Kim, *Fabrication of a Pure, Uniform Electroless Silver Film Using Ultrafine Silver Aerosol Particles*. Langmuir, 2010. **26**(14): p. 11928-11933.
- [108] Wang, W.C., et al., *Electroless Deposition of Copper on Poly(tetrafluoroethylene) Films Modified by Plasma-Induced Surface Grafting of Poly(4-vinylpyridine)*. Plasmas and Polymers, 2002. **7**(3): p. 207-225.
- [109] Steinhäuser, E. and C. Jakob, *The Potential Benefits of a Chemical "Kick Start" for the Autocatalytic Electroless Copper Plating Process*. Journal for Electrochemistry and Plating Technology, 2010. **1**(2): p. 3-19.

- [110] Shukla, S., et al., *Study of mechanism of electroless copper coating of fly-ash cenosphere particles*. Applied Surface Science, 2001. **181**(1-2): p. 35-50.
- [111] Bautsch, H.J., W. Kleber, and J. Bohm, *Einführung in die Kristallographie*. 1998, München: Oldenbourg Wissenschafts-Verlag.
- [112] Bautsch, H.-J., J. Bohm, and W. Kleber, eds. *Einführung in die Kristallographie* Vol. 18. 2002, Oldenbourg Wissenschafts-Verlag: Berlin.
- [113] Frühauf, J., ed. *Werkstoffe der Mikrotechnik*. 2005, Carl Hanser Verlag: Leipzig. 241.
- [114] Sahm, P.R., I. Egry, and T. Volkmann, *Schmelze, Erstarrung, Grenzflächen: Eine Einführung in die Physik und Technologie flüssiger und fester Metalle*. 2001, Berlin: Springer.
- [115] Kanani, N., ed. *Electroplating - Basic Principles, Processes and Practice*. Vol. 1. 2006, Elsevier: Oxford, UK. 367.
- [116] Watanabe, T., *Nano-plating: microstructure control theory of plated film and data base of plated film microstructure*. 2004, München: Elsevier.
- [117] Kashchiev, D. and A. Milchev, *Kinetics of the initial stage of electrolytic deposition of metals: II. Potentiostatic conditions*. Thin Solid Films, 1975. **28**(2): p. 201-211.
- [118] Bosco, E. and S.K. Rangarajan, *Electrochemical phase formation (ECPF) and macrogrowth Part I. Hemispherical models*. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1982. **134**(2): p. 213-224.
- [119] Mostany, J., J. Mozota, and B.R. Scharifker, *Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth: Part II. The nucleation of lead on vitreous carbon*. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1984. **177**(1-2): p. 25-37.
- [120] Scharifker, B.R. and J. Mostany, *Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth: Part I. Number density of active sites and nucleation rates per site*. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1984. **177**(1-2): p. 13-23.
- [121] Sluyters-Rehbach, M., et al., *The theory of chronoamperometry for the investigation of electrocrystallization: Mathematical description and analysis in the case of diffusion-controlled growth*. Journal of

- Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1987. **236**(1-2): p. 1-20.
- [122] Jacobs, J.W.M., *Note on a theory of three-dimensional electrochemical nucleation with diffusion-controlled growth*. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1988. **247**(1-2): p. 135-144.
- [123] Liao, Q., et al., *Nucleation and growth of monodispersed cobalt nanoclusters on graphene moiré on Ru(0001)*. Nanotechnology, 2011. **22**(12): p. 125303.
- [124] Budevski, E.B., G.T. Stajkov, and W.J. Lorenz, eds. *Electrochemical Phase Formation and Growth – An Introduction to the Initial Stages of Metal Deposition*. 1996, VCH: Weinheim. 410.
- [125] Ohno, I., *Electroless copper plating from an iminodiacetate bath*. Surface Technology, 1976. **4**(6): p. 515-520.
- [126] Feldstein, N., T.S. Lancsek, and J.A. Amick, *Potentiometric analysis of hypophosphite in electroless nickel plating baths*. Analytical Chemistry, 1970. **42**(8): p. 945-946.
- [127] Yang, F., et al., *Electrochemical Study on Electroless Copper Plating Using Sodium Hypophosphite as Reductant*. Acta Physico-Chimica Sinica, 2006. **22**(11): p. 1317-1321.
- [128] Paunovic, M., *Mixed-Potential Theory and Electroless Deposition*. Plating, 1968. **55**: p. 1161.
- [129] Saito, M., *Modeling the electro deposition process*. Journal of Metal Finishing Society Japan, 1966. **17**: p. 14.
- [130] Wagner, C. and W. Traud, *Über die Deutung von Korrosionsvorgängen durch Überlagerung von elektrochemischen Teilvorgängen und über die Potentialbildung an Mischelektroden*. Zeitschrift Für Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie, 1938. **44**(7): p. 391-402.
- [131] Paunovic, M. and I. Ohno, eds. *Electroless Deposition of Metals and Alloys*. Proceedings of The Electrochemical Society. Vol. 88-12. 1988: Pennington, New Jersey. 170-179.
- [132] Perez, N., *Mixed Potential Theory*, in *Electrochemistry and Corrosion Science*. 2004, Springer US: Norwell, Massachusetts. p. 155-166.

- [133] Alkire, R.C. and D.M. Kolb, *Advances in electrochemical science and engineering*. Vol. 7. 2002, Weinheim: Wiley-VCH.
- [134] De Minjer, C.H., *Some electrochemical aspects of the electroless nickel process with hypophosphite*. Electrodeposition and Surface Treatment, 1975. **3**(4): p. 261-273.
- [135] Okinaka, Y., *An Electrochemical Study of Electroless Gold-Deposition Reaction*. Journal of The Electrochemical Society, 1973. **120**(6): p. 739-744.
- [136] Shacham-Diamand, Y. and Y. Sverdlov, *Electrochemically deposited thin film alloys for ULSI and MEMS applications*. Microelectronic Engineering, 2000. **50**(1-4): p. 525-531.
- [137] Bindra, P., D. Light, and D. Rath, *Mechanisms of electroless metal plating: Mixed potential theory and the interdependence of partial reactions* IBM Journal of Research and Development, 1984. **28**(6): p. 668.
- [138] Kantola, K., *Modelling, Estimation and Control of Electroless Nickel Plating Process of Printed Circuit Board Manufacturing*, in *Department of Automation and Systems Technology* 2006, University of Technology Helsinki, Finland.
- [139] Huang, G.-F., et al., *Electrochemical study of electroless deposition of Fe-P alloys*. Electrochimica Acta, 2006. **51**(21): p. 4471-4476.
- [140] Davis, J.R., ed. *Nickel, cobalt, and their alloys*. 2000, ASM International: Ohio, OR, USA.
- [141] Barker, B.D., *Electroless deposition of metals*. Surface Technology, 1981. **12**(1): p. 77-88.
- [142] Baskaran, I., T.S.N.S. Narayanan, and A. Stephen, *Effect of accelerators and stabilizers on the formation and characteristics of electroless Ni-P deposits*. Materials Chemistry and Physics, 2006. **99**(1): p. 117-126.
- [143] Mencer, D., *Electroless deposition of amorphous Ni-Re-P alloys from acidic hypophosphite solutions*. Journal of Alloys and Compounds, 2000. **306**(1-2): p. 158-162.
- [144] Machu, W. and S. El-Gendi, *Über die Wirkung von Gemischen mehrerer Glanzbildner in stromlos arbeitenden Nickelbädern. II. Teil*. Materials and Corrosion, 1961. **12**(6): p. 364-368.

- [145] Harper, C.A., ed. *High performance printed circuit boards 2000*, McGraw-Hill Professional: New York, NJ, USA.
- [146] Shacham-Diamand, Y., *100 nm wide copper lines made by selective electroless deposition*. Journal of Micromechanics and Microengineering, 1991. **1**(1): p. 66.
- [147] Pai, P.-L. and C.H. Ting, *Selective electroless copper for VLSI interconnection*. IEEE Electron device letters 1989. **10**(9): p. 423-425.
- [148] Meerakker, J.E.A.M., *On the mechanism of electroless plating. I. Oxidation of formaldehyde at different electrode surfaces*. Journal of Applied Electrochemistry, 1981. **11**(3): p. 387-393.
- [149] Tourir, R., et al., *Electroless deposition of copper in acidic solutions using hypophosphite reducing agent*. Journal of Applied Electrochemistry, 2006. **36**(1): p. 69-75.
- [150] Zhou, J., N.S. Xu, and Z.L. Wang, *Dissolving Behavior and Stability of ZnO Wires in Biofluids: A Study on Biodegradability and Biocompatibility of ZnO Nanostructures*. Advanced Materials, 2006. **18**(18): p. 2432-2435.
- [151] Forschungsvereinigung, R.E.B., ed. *3D-MID Technologie*. 2004, Hanser Verlag: München.
- [152] Sone, M., et al., *Electroless copper plating using FeI as a reducing agent*. Electrochimica Acta, 2004. **49**(2): p. 233-238.
- [153] Feldstein, N. and J.A. Weiner, *Technique for controlling thio compound concentration in electroless plating baths*. Analytical Chemistry, 1971. **43**(8): p. 1133-1134.
- [154] Shacham-Diamand, Y.Y., *Electroless Copper Deposition Using Glyoxylic Acid as Reducing Agent for Ultralarge Scale Integration Metallization*. Electrochemical Solid-State Letter, 2000. **3**(6): p. 279-282
- [155] Honma, H. and T. Kobayashi, *Electroless Copper Deposition Process Using Glyoxylic Acid as a Reducing Agent*. Journal of The Electrochemical Society, 1994. **141**(3): p. 730-733.
- [156] Zhu, H.-t., C.-y. Zhang, and Y.-s. Yin, *Rapid synthesis of copper nanoparticles by sodium hypophosphite reduction in ethylene glycol under microwave irradiation*. Journal of Crystal Growth, 2004. **270**(3-4): p. 722-728.

- [157] Podestá, J.J., R.C.V. Piatti, and A.J. Arvia, *Voltammetric behaviour of platinum in aqueous solutions containing sodium hypophosphite*. Journal of Applied Electrochemistry, 1990. **20**(2): p. 245-251.
- [158] Dubin, V.M., *Selective Electroless Ni-Cu(P) Deposition for Via Hole Filling and Conductor Pattern Cladding in VLSI Multilevel Interconnection Structures*. Journal of The Electrochemical Society, 1992. **139**(2): p. 633-638.
- [159] Sankara Narayanan, T.S.N. and S.K. Seshadri, *Formation and characterization of borohydride reduced electroless nickel deposits*. Journal of Alloys and Compounds, 2004. **365**(1-2): p. 197-205.
- [160] Bois, L., et al., *Electroless Growth of Silver Nanoparticles into Mesoporous Silica Block Copolymer Films*. Langmuir, 2010. **26**(11): p. 8729-8736.
- [161] Volpe, M., et al., *Optimized bath for electroless deposition of palladium on amorphous alumina membranes*. Surface and Coatings Technology, 2006. **200**(20-21): p. 5800-5806.
- [162] Cheng, S.L. and W.C. Hsiao, *Electroless Synthesis of Pure Nickel Metal Nanotubes Using Silicon Oxide Nanowires as Removable Templates*. Electrochemical and Solid-State Letters, 2007. **10**(12): p. D142-D145.
- [163] Watanabe, H. and H. Honma, *Direct electroless nickel plating on copper circuits using DMAB as a second reducing agent*. IEMT/IMC Symposium, 2nd 1998 1998: p. 149 - 153.
- [164] Arai, S., et al., *Fabrication of Ni-B alloy coated vapor-grown carbon nanofibers by electroless deposition*. Carbon, 2011. **49**(4): p. 1484-1490.
- [165] Burke, L.D. and B.H. Lee, *Oxidation of some reducing agents used in electroless plating baths at gold anodes in aqueous media*. Journal of Applied Electrochemistry, 1992. **22**(1): p. 48-56.
- [166] Jagannathan, R. and M. Krishnan, *Electroless plating of copper at a low pH level*. IBM Journal of Research and Development 1993. **37**(2): p. Pages 117-123.
- [167] Riedel, W., ed. *Funktionelle Chemische Vernicklung*. 1989, Eugen Leuze Verlag: Bad Saulgau.

- [168] Mallory, G. and J.B. Hajdu, eds. *Electroless Plating: Fundamentals And Applications*. Vol. 539. 1990, AESFS: Orlando, FL, USA.
- [169] Cheong, W.J., B.L. Luan, and D.W. Shoesmith, *The effects of stabilizers on the bath stability of electroless Ni deposition and the deposit*. Applied Surface Science, 2004. **229**(1-4): p. 282-300.
- [170] Durney, L.J., *Electroplating engineering handbook*. Vol. 4. 1984, Heidelberg: Springer.
- [171] Lelental, M., *Effect of amine borane structure on activity in electroless plating*. Journal of Catalysis, 1974. **32**(3): p. 429-433.
- [172] Izaki, M. and J. Katayama, *Characterization of Boron-Incorporated Zinc Oxide Film Chemically Prepared from an Aqueous Solution*. Journal of The Electrochemical Society, 2000. **147**(1): p. 210-213.
- [173] Bingqiang, C., et al., *Ultraviolet-light-emitting ZnO nanosheets prepared by a chemical bath deposition method*. Nanotechnology, 2005. **16**(9): p. 1734.
- [174] Fink, D., et al., *On the penetration of etchant into tracks in polycarbonate*. Radiation Measurements, 2000. **32**: p. 307-313.
- [175] Gruhn, T.A. and E.V. Benton, *The chemical basis of the photo-oxidative enhancement of track etching in the polycarbonate of bisphenol A*. Proc. of the 11th International Conference on Solid State Nuclear Track Detectors, 1992: p. 155-157.
- [176] Zhao, Z., et al., *The investigation of energy loss and damage in polycarbonate induced by MeV carbon clusters*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2007. **262**(2): p. 205-208.
- [177] Küster, F.W., A. Thiel, and A. Ruland, *Rechentafeln für die chemische Analytik*. 2002, Berlin: Walter de Gruyter.
- [178] Paetzold, P., ed. *Chemie: Eine Einführung*. 2009, Walter de Gruyter: Berlin.
- [179] Holleman, A.F., E. Wiberg, and N. Wiberg, eds. *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. Vol. 91. 1985, Walter de Gruyter: Berlin.
- [180] Paunovic, M., *Electrochemical Aspects of Electroless Nickel Deposition*. Plating and Surface Finishing, 1983. **70**(2): p. 62-66.

- [181] Gal-Or, L., I. Silberman, and R. Chaim, *Electrolytic ZrO₂ Coatings*. Journal of The Electrochemical Society, 1991. **138**(7): p. 1939-1942.
- [182] Pourbaix, M., ed. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. 1974, NACE: Houston, TX, USA.
- [183] Ziegler, J.F., *Software: The Stopping and Range of Ions in Matter Software (SRIM)*. 2010.
- [184] Enge, W., et al., *Etching behaviour of the Lexan polycarbonate plastic detector*. Nuclear Instruments and Methods, 1975. **127**(1): p. 125-135.
- [185] Karim, S., et al., *Synthesis of gold nanowires with controlled crystallographic characteristics*. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 2006. **84**(4): p. 403-407.
- [186] Karim, S., et al., *Morphological evolution of Au nanowires controlled by Rayleigh instability*. Nanotechnology, 2006. **17**(24): p. 5954.
- [187] Ferain, E. and R. Legras, *Track-etch templates designed for micro- and nanofabrication*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2003. **208**: p. 115-122.
- [188] Zhu, Z., et al., *Role of UV light illumination and DMF soaking in production of PET ion track membranes*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2004. **217**(3): p. 449-456.
- [189] Vaidya, R. and E. Wilkins, *Use of charged membranes to control interference by body chemicals in a glucose biosensor*. Medical Engineering & Physics, 1994. **16**(5): p. 416-421.
- [190] Bowen, W.R. and F. Jenner, *Theoretical descriptions of membrane filtration of colloids and fine particles: An assessment and review*. Advances in Colloid and Interface Science, 1995. **56**: p. 141-200.
- [191] Matsuda, M., et al., *Effects of fluid flow on elution of hydrophilic modifier from dialysis membrane surfaces*. Journal of Artificial Organs, 2008. **11**(3): p. 148-155.
- [192] Kessler, L., et al., *Surface treatment of polycarbonate films aimed at biomedical application*. Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition, 2003. **14**: p. 1135-1153.

- [193] Maurer, F., ed. *Dissertation TU-Darmstadt: Textur und Feldemission metallischer Nanodrähte*. Berichte aus der Materialwissenschaft. 2007, Shaker Verlag: Aachen.
- [194] Huzel, D., *Diplomarbeit: Fabrication of Au Nanowires based on Ion Track-Etched Polymer and Mica Templates*. 2009, Universität Heidelberg.
- [195] Rauber, M., *Diplomarbeit: Herstellung und Charakterisierung von Edelmetall-Nanodraht-Arrays*. 2007, Philipps-Universität Marburg.
- [196] Müller, S., *Diplomarbeit: Thermoelectric Properties of Bismuth Nanowires*. 2008, Universität Heidelberg.
- [197] Cornelius, T.W., *Doktorarbeit: Fabrication and characterisation of bismuth nanowires*. 2006, Ruperto-Carola University: Heidelberg.
- [198] Cohen, R.L. and R.L. Meek, *Sensitization for selective plating*. Plating and Surface Finishing, 1976. **63**: p. 47.
- [199] Gu, Y., et al., *Quantum confinement in ZnO nanorods*. Applied Physics Letters, 2004. **85**(17): p. 3833-3835.
- [200] Senger, R.T. and K.K. Bajaj, *Optical properties of confined polaronic excitons in spherical ionic quantum dots*. Physical Review B, 2003. **68**(4): p. 045313.
- [201] Damen, T.C., S.P.S. Porto, and B. Tell, *Raman Effect in Zinc Oxide*. Physical Review, 1966. **142**(2): p. 570.
- [202] Alim, K.A., V.A. Fonoberov, and A.A. Balandin, *Origin of the optical phonon frequency shifts in ZnO quantum dots*. Applied Physics Letters, 2005. **86**(5): p. 053103-3.
- [203] Alim, K.A., et al., *Micro-Raman investigation of optical phonons in ZnO nanocrystals*. Journal of Applied Physics, 2005. **97**(12): p. 124313-5.
- [204] Irimpan, L., et al., *Excitation wavelength dependent fluorescence behaviour of nano colloids of ZnO*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2007. **40**(18): p. 5670.
- [205] Fonoberov, V.A., et al., *Photoluminescence investigation of the carrier recombination processes in ZnO quantum dots and nanocrystals*. Physical Review B, 2006. **73**(16): p. 165317.

- [206] Moulder, J.F., et al., *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. 1995, Eden Prairie, Minnesota: Physical Electronics Inc.
- [207] Barr, T., M. L. Yin, and S. Varma, *Detailed x-ray photoelectron spectroscopy valence band and core level studies of select metals oxidations*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 1992. **10**(4): p. 2383 - 2390
- [208] Ohsaka, T., F. Izumi, and Y. Fujiki, *Raman spectrum of anatase, TiO₂*. Journal of Raman Spectroscopy, 1978. **7**(6): p. 321-324.
- [209] Fang, D., et al., *Fabrication and Photoluminescent Properties of Titanium Oxide Nanotube Arrays*. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2008. **19**(6): p. 1059-1064.
- [210] *JCPDS (1998) International Centre for Diffraction Data - File #21-1272*.
- [211] Wang, D., et al., *Spontaneous Phase and Morphology Transformations of Anodized Titania Nanotubes Induced by Water at Room Temperature*. Nano Letters, 2011. **11**(9): p. 3649-3655.
- [212] Li, Y., et al., *Synthesis and Characterization of Nano Titania Powder with High Photoactivity for Gas-Phase Photo-oxidation of Benzene from TiOCl₂ Aqueous Solution at Low Temperatures*. Langmuir, 2004. **20**(25): p. 10838-10844.
- [213] Murata, M., K. Wakino, and S. Ikeda, *X-ray photoelectron spectroscopic study of perovskite titanates and related compounds: An example of the effect of polarization on chemical shifts*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1975. **6**(5): p. 459-464.
- [214] Gonbeau, D., et al., *XPS study of thin films of titanium oxysulfides*. Surface Science, 1991. **254**(1-3): p. 81-89.
- [215] Silversmit, G., G. De Doncker, and R. De Gryse, *A Mineral TiO₂ (001) Anatase Crystal Examined by XPS*. Surface Science Spectra, 2002. **9**(1): p. 21-29.
- [216] Yang, H.G., et al., *Anatase TiO₂ single crystals with a large percentage of reactive facets*. Nature, 2008. **453**(7195): p. 638-641.
- [217] Berengue, O.M., et al., *Structural characterization of indium oxide nanostructures: a Raman analysis*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2010. **43**(4): p. 045401.

- [218] Wu, K.-R., et al., *Successive deposition of layered titanium oxide/indium tin oxide films on unheated substrates by twin direct current magnetron sputtering*. Thin Solid Films, 2006. **500**(1-2): p. 110-116.
- [219] Shigesato, Y., et al., *The Structural Changes of Indium-Tin Oxide and α -WO₃ Films by Introducing Water to the Deposition Processes*. Japanese Journal of Applied Physics, 1991. **30**: p. 814-819.
- [220] Kundu, S. and P.K. Biswas, *Synthesis and photoluminescence property of nanostructured sol-gel indium tin oxide film on glass*. Chemical Physics Letters, 2005. **414**(1-3): p. 107-110.
- [221] Kundu, S. and P.K. Biswas, *Synthesis and photoluminescence study of nanostructured sol-gel Mn(II) doped indium tin oxide films on silica glass*. Chemical Physics Letters, 2006. **432**(4-6): p. 508-512.
- [222] *Powder Diffraction File 4+*, in *Powder Diffraction File 4+*. 2010, The International Centre for Diffraction Data.
- [223] El Akkad, F., A. Punnoose, and G. Prabu, *Properties of ITO films prepared by rf magnetron sputtering*. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 2000. **71**(2): p. 157-160.
- [224] Limmer, S.J., S.V. Cruz, and G.Z. Cao, *Films and nanorods of transparent conducting oxide ITO by a citric acid sol route*. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 2004. **79**(3): p. 421-424.
- [225] Chen, Y.Q., et al., *Synthesis of tin-doped indium oxide nanowires by self-catalytic VLS growth*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2004. **37**(23): p. 3319.
- [226] Xie, W., *Effect of fabrication conditions on the properties of indium tin oxide powders*. Chinese Physics B, 2008. **17**(7): p. 2683.
- [227] O'Dwyer, C., et al., *Bottom-up growth of fully transparent contact layers of indium tin oxide nanowires for light-emitting devices*. Nat Nano, 2009. **4**(4): p. 239-244.
- [228] Wan, Q., et al., *Epitaxial Growth of Vertically Aligned and Branched Single-Crystalline Tin-Doped Indium Oxide Nanowire Arrays*. Advanced Materials, 2006. **18**(2): p. 234-238.

- [229] Kim, H., et al., *Indium tin oxide thin films grown on flexible plastic substrates by pulsed-laser deposition for organic light-emitting diodes*. Applied Physics Letters, 2001. **79**(3): p. 284-286.
- [230] Takayama, S., et al. *Indium tin oxide films with low resistivity and low internal stress*. 2003: AVS.
- [231] Aoki, Y., J. Huang, and T. Kunitake, *Electro-conductive nanotubular sheet of indium tin oxide as fabricated from the cellulose template*. Journal of Materials Chemistry, 2006. **16**(3): p. 292-297.
- [232] Wan, Q., et al., *Single-crystalline tin-doped indium oxide whiskers: Synthesis and characterization*. Applied Physics Letters, 2004. **85**(20): p. 4759-4761.
- [233] Kovtyukhova, N.I. and T.E. Mallouk, *Conductive indium-tin oxide nanowire and nanotube arrays made by electrochemically assisted deposition in template membranes: switching between wire and tube growth modes by surface chemical modification of the template*. Nanoscale, 2011. **3**(4): p. 1541-1552.
- [234] Ishida, T., H. Kobayashi, and Y. Nakato, *Structures and properties of electron-beam-evaporated indium tin oxide films as studied by x-ray photoelectron spectroscopy and work-function measurements*. Journal of Applied Physics, 1993. **73**(9): p. 4344-4350.
- [235] Kim, J.S., et al., *X-ray photoelectron spectroscopy of surface-treated indium-tin oxide thin films*. Chemical Physics Letters, 1999. **315**(5-6): p. 307-312.
- [236] Ekstrom, A. and J.A. Lapszewicz, *Methane adsorption on a working samarium oxide catalyst and its role in hydrocarbon formation during high temperature partial oxidation*. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1988(12): p. 797-799.
- [237] Statman, D.J., et al., *TAP reactor investigation of methane coupling over samarium oxide catalysts*. Applied Catalysis, 1991. **77**(1): p. 45-53.
- [238] Gouteron, J., et al., *Raman spectra of lanthanide sesquioxide single crystals: Correlation between A and B-type structures*. Journal of Solid State Chemistry, 1981. **38**(3): p. 288-296.
- [239] Zhang, N., et al., *Lanthanide hydroxide nanorods and their thermal decomposition to lanthanide oxide nanorods*. Materials Chemistry and Physics, 2009. **114**(1): p. 160-167.

- [240] Uwamino, Y., T. Ishizuka, and H. Yamatera, *X-ray photoelectron spectroscopy of rare-earth compounds*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1984. **34**(1): p. 67-78.
- [241] Aškračić, S., et al., *Raman scattering from low frequency phonons confined in CeO₂ nanoparticles*. Journal of Physics: Conference Series, 2007. **92**(1): p. 012042.
- [242] Long, R.Q., Y.P. Huang, and H.L. Wan, *Surface Oxygen Species Over Cerium Oxide and Their Reactivities with Methane and Ethane by Means of in situ Confocal Microprobe Raman Spectroscopy*. Journal of Raman Spectroscopy, 1997. **28**(1): p. 29-32.
- [243] Wang, S., et al., *Study of the Raman spectrum of CeO₂ nanometer thin films*. Materials Chemistry and Physics, 2001. **68**(1-3): p. 246-248.
- [244] Phoka, S., et al., *Synthesis, structural and optical properties of CeO₂ nanoparticles synthesized by a simple polyvinyl pyrrolidone (PVP) solution route*. Materials Chemistry and Physics, 2009. **115**(1): p. 423-428.
- [245] Sarma, D.D. and C.N.R. Rao, *XPES studies of oxides of second- and third-row transition metals including rare earths*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1980. **20**(1): p. 25-45.
- [246] Ingo, G.M., et al., *XPS studies on cerium, zirconium and yttrium valence states in plasma-sprayed coatings*. Surface and Interface Analysis, 1990. **16**(1-12): p. 515-519.
- [247] Dauscher, A., et al., *Characterization by XPS and XAS of supported Pt/TiO₂ and CeO₂ catalysts*. Surface and Interface Analysis, 1990. **16**(1-12): p. 341-346.
- [248] Miao, J.-J., et al., *Ultrasonic-induced synthesis of CeO₂ nanotubes*. Journal of Crystal Growth, 2005. **281**(2-4): p. 525-529.
- [249] González-Rovira, L., et al., *Single-Step Process To Prepare CeO₂ Nanotubes with Improved Catalytic Activity*. Nano Letters, 2009. **9**(4): p. 1395-1400.
- [250] Inguanta, R., S. Piazza, and C. Sunseri, *Template electrosynthesis of CeO₂ nanotubes*. Nanotechnology, 2007. **18**(48): p. 485605.
- [251] Zhang, D., et al., *Carbon nanotube assisted synthesis of CeO₂ nanotubes*. Journal of Solid State Chemistry, 2007. **180**(2): p. 654-660.

- [252] Bayer-AG, *Kleben von Makrolon*. Technische Information Bayer Material Science, Datei-Nr.: PCS-8010 der Ausgabe 2008-07-30, 2008.
- [253] Bayer-AG, *Makrolon® Chemische Beständigkeit*. Technische Information Bayer Material Science, Datei-Nr.: KU28057-0409 der Ausgabe 2004-09-28, 2004.
- [254] Lindsay, S., S. Lamotte, and M. Treitz, *Einführung in die HPLC*. 2000, Berlin: Springer.
- [255] Gumbsch, P., et al., *Plasticity and an Inverse Brittle-to-Ductile Transition in Strontium Titanate*. Physical Review Letters, 2001. **87**(8): p. 085505.
- [256] Goodfellow-GmbH, Materialinformationen Dez., 2010.
- [257] Lakshmi, B.B., P.K. Dorhout, and C.R. Martin, *Sol-Gel Template Synthesis of Semiconductor Nanostructures*. Chemistry of Materials, 1997. **9**(3): p. 857-862.
- [258] Dauginet, L., et al., *Surface Modification of Polycarbonate and Poly(ethylene terephthalate) Films and Membranes by Polyelectrolyte Deposition*. Langmuir, 2001. **17**(13): p. 3952-3957.
- [259] Liang, L., et al., *Direct Assembly of Large Arrays of Oriented Conducting Polymer Nanowires*. Angewandte Chemie International Edition, 2002. **41**(19): p. 3665-3668.
- [260] Wen, T., et al., *Template-Based Growth of Oxide Nanorod Arrays by Centrifugation*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2005. **33**(2): p. 193-200.
- [261] Jin, C., et al., *Large-Area Sb₂Te₃ Nanowire Arrays*. The Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(4): p. 1430-1432.
- [262] Yang, R., et al., *Silver nanowires prepared by modified AAO template method*. Materials Letters, 2007. **61**(3): p. 900-903.
- [263] Kong, C., et al., *Preparation of Ag Nanowire Array Electrode by Transplantation and its Electrochemical Activities*. International Journal of Electrochemical Science, 2007. **2**: p. 133-140.
- [264] Stoykovich, M., et al., *Deformation of Nanoscopic Polymer Structures in Response to Well-Defined Capillary Forces*. Advanced Materials, 2003. **15**(14): p. 1180-1184.

- [265] Chini, S.F. and A. Amirfazli, *Understanding Pattern Collapse in Photolithography Process Due to Capillary Forces*. Langmuir, 2010. **26**(16): p. 13707-13714.
- [266] P. Kralchevsky, K.N., ed. *Particles at Fluid Interfaces and Membranes*. Vol. 10. 2001, Elsevier: Amsterdam.
- [267] Kralchevsky, P.A., et al., *Capillary meniscus interaction between colloidal particles attached to a liquid-fluid interface*. Journal of Colloid and Interface Science, 1992. **151**(1): p. 79-94.
- [268] Chandra, D. and S. Yang, *Stability of High-Aspect-Ratio Micropillar Arrays against Adhesive and Capillary Forces*. Accounts of Chemical Research, 2010. **43**(8): p. 1080-1091.
- [269] Kistler, S.S., *Coherent Expanded-Aerogels*. The Journal of Physical Chemistry, 1932. **36**(1): p. 52-64.
- [270] Engel, T. and P. Reid, *Physikalische Chemie*. 2006, München: Pearson Studium.
- [271] Escobar, I.C. and A. Schäfer, *Sustainable Water for the Future: Water Recycling Versus Desalination*. 2009, München: Elsevier Science.
- [272] Kaneko, M. and I. Okura, *Photocatalysis: science and technology*. 2002, Tokyo: Kodansha.
- [273] Barceló, D. and M. Petrovic, *Waste Water Treatment and Reuse in the Mediterranean Region*. 2011, Heidelberg: Springer.
- [274] Bickley, R.I., et al., *A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts*. Journal of Solid State Chemistry, 1991. **92**(1): p. 178-190.
- [275] Lee, S.-K., et al., *Modification and enhanced photocatalytic activity of TiO₂ following exposure to non-linear irradiation sources*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1999. **122**(1): p. 69-71.
- [276] Shyan-Lung, C. and W. Ching-Mei, *A sol-gel combustion synthesis method for TiO₂ powders with enhanced photocatalytic activity*. Journal of sol-gel science and technology, 2011. **57**(1): p. 76-85.
- [277] Hurum, D.C., et al., *Explaining the Enhanced Photocatalytic Activity of Degussa P25 Mixed-Phase TiO₂ Using EPR*. The Journal of Physical Chemistry B, 2003. **107**(19): p. 4545-4549.

- [278] Collins-Martínez, V., A. López Ortiz, and A. Aguilar Elguézabal, *Influence of the Anatase/Rutile Ratio on the TiO₂ Photocatalytic Activity for the Photodegradation of Light Hydrocarbons*. International Journal of Chemical Reactor Engineering, 2007. **5**(A92).
- [279] Yao, J. and C. Wang, *Decolorization of Methylene Blue with TiO₂ Sol via UV Irradiation Photocatalytic Degradation*. International Journal of Photoenergy, 2010. **2010**: p. 643182.
- [280] Winkler, J., *Titandioxid*. 2003, Hannover: Vincentz Network GmbH & Co KG.
- [281] Fujishima, A., K. Hashimoto, and T. Watanabe, *TiO₂ photocatalysis: fundamentals and applications*. 1999, Tokyo: BKC.
- [282] Akbal, F., *Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of titanium dioxide under UV and solar light: Effect of operational parameters*. Environmental Progress, 2005. **24**(3): p. 317-322.
- [283] ICDD, *X-Ray Powder Diffraction File - Anatase File No. 21-1272*.
- [284] ICDD, *X-Ray Powder Diffraction File - Rutile File No. 21-1276*.
- [285] Djaoued, Y., et al., *Study of Anatase to Rutile Phase Transition in Nanocrystalline Titania Films*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2002. **24**(3): p. 255-264.
- [286] Won, D.J., et al., *Effects of thermally induced anatase-to-rutile phase transition in MOCVD-grown TiO₂ films on structural and optical properties*. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 2001. **73**(5): p. 595-600.
- [287] Gouma, P.I. and M.J. Mills, *Anatase-to-Rutile Transformation in Titania Powders*. Journal of the American Ceramic Society, 2001. **84**(3): p. 619-622.
- [288] Tayade, R.J., T.S. Natarajan, and H.C. Bajaj, *Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Dye Using Ultraviolet Light Emitting Diodes*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009. **48**(23): p. 10262-10267.
- [289] Bakardjieva, S., et al., *Photoactivity of anatase-rutile TiO₂ nanocrystalline mixtures obtained by heat treatment of homogeneously precipitated anatase*. Applied Catalysis B: Environmental, 2005. **58**(3-4): p. 193-202.
- [290] Raj, K.J.A. and B. Viswanathan, *Effect of surface area, pore volume and particle size of P25 titania on the phase transformation of anatase to rutile*. Indian Journal of Chemistry, 2009. **48A**: p. 1378-1382.

- [291] Jung, K.Y., S.B. Park, and S.-K. Ihm, *Linear relationship between the crystallite size and the photoactivity of non-porous titania ranging from nanometer to micrometer size*. Applied Catalysis A: General, 2002: p. 229-237.
- [292] Ulrich, R.K., et al., *Getting aggressive with passive devices*. Circuits and Devices Magazine, IEEE, 2000. **16**(5): p. 16-25.
- [293] DOE, *Energy Storage - Program planning document*. U.S. Department of Energy, 2011.
- [294] Stoller, M.D., et al., *Graphene-Based Ultracapacitors*. Nano Letters, 2008. **8**(10): p. 3498-3502.
- [295] Chang, T.Y., et al., *Tantalum oxide-ruthenium oxide hybrid capacitors*. Journal of Power Sources, 2002. **110**(1): p. 138-143.
- [296] Young Rack, A., et al., *Electrochemical capacitors based on electrodeposited ruthenium oxide on nanofibre substrates*. Nanotechnology, 2006. **17**(12): p. 2865.
- [297] David Evans, Jim Zheng, and S. Roberson, *Improved Capacitor Using Amorphous RuO₂*, in *9th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices* 1999: Deerfield Beach, FL.
- [298] Evans, D., *High Energy Density Capacitors for Military Applications*, in *Conference on the Commercialization of Military and Space Electronics*. 2005: Los Angeles, CA.
- [299] Fabregat-Santiago, F., et al., *Cyclic Voltammetry Studies of Nanoporous Semiconductors. Capacitive and Reactive Properties of Nanocrystalline TiO₂ Electrodes in Aqueous Electrolyte*. The Journal of Physical Chemistry B, 2002. **107**(3): p. 758-768.
- [300] Wang, H., et al., *Capacitance performance enhancement of TiO₂ doped with Ni and graphite*. Rare Metals, 2009. **28**(3): p. 231-236.
- [301] Tonomura, O., et al., *Band Engineering of Rutile TiO₂ by Cobalt Doping in Ru/Rutile-TiO₂/Ru Capacitor aiming 40-nm DRAM and Beyond*. ECS Transactions, 2009. **19**(2): p. 739-750.
- [302] Xie, Y., *Preparation and Capacitance Properties of Titania Nanotube Arrays*. Advanced Materials Research, 2011. **148 - 149**: p. 912-915.

- [303] Sohn, J.I., et al., *Fabrication of high-density arrays of individually isolated nanocapacitors using anodic aluminum oxide templates and carbon nanotubes*. Applied Physics Letters, 2005. **87**(12): p. 123115-123115-3.
- [304] Shelimov, K.B., D.N. Davydov, and M. Moskovits, *Template-grown high-density nanocapacitor arrays*. Applied Physics Letters, 2000. **77**(11): p. 1722-1724.
- [305] Groner, M.D., et al., *Electrical characterization of thin Al₂O₃ films grown by atomic layer deposition on silicon and various metal substrates*. Thin Solid Films, 2002. **413**(1-2): p. 186-197.
- [306] Moulson, A.J. and J.M. Herber, *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*. 1990, Chapman & Hall: London, UK. p. 241pp.
- [307] Kim, J., et al., *Influence of anatase-rutile phase transformation on dielectric properties of sol-gel derived TiO₂ thin films*. Journal of Electroceramics, 2006. **16**(4): p. 447-451.
- [308] Dogan, F., *Poster Presentation: Nanostructured TiO₂ Dielectrics for High Energy Density Capacitors*, in *Nano Technology for Defense Conference*. 2010: Atlanta, GA, USA.
- [309] Yang, Y., et al. *Influence of nanocrystalline grain size on the breakdown strength of ceramic dielectrics*. in *Pulsed Power Conference, 2003. Digest of Technical Papers. PPC-2003. 14th IEEE International*. 2003.
- [310] Harazono, M., *A New Built-up Epoxy Resin PCB Technology for High Density Surface Mount Package and Device Attachment*. International Journal of Microcircuits & Electronic Packaging, 1997. **20**(3): p. 367-370.
- [311] Singha, S. and M.J. Thomas, *Dielectric properties of epoxy nanocomposites*. Dielectrics and Electrical Insulation, IEEE Transactions on, 2008. **15**(1): p. 12-23.
- [312] Imai, T., et al. *Comparison of Insulation Breakdown Properties of Epoxy Nanocomposites under Homogeneous and Divergent Electric Fields*. in *Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 2006 IEEE Conference on*. 2006.
- [313] *Delomonopox AD288 - 03.11 (Revision18)*, ed. Delo-Industrieklebstoffe. 2011.

- [314] Kemell, M., et al., *Si/Al₂O₃/ZnO:Al capacitor arrays formed in electrochemically etched porous Si by atomic layer deposition*. Microelectronic Engineering, 2007. **84**(2): p. 313-318.
- [315] Wang, X., et al., *Phase transition and high dielectric constant of bulk dense nanograin barium titanate ceramics*. Vol. 89. 2006, Melville, New York: AIP. 162902.
- [316] Sharma, H.B., *Structural and optical properties of sol-gel derived barium titanate thin film*. International Journal of Modern Physics B, 2007. **21**(11): p. 1837-1849.
- [317] Wu, Y., et al., *Low-temperature synthesis of barium titanate thin films by nanoparticles electrophoretic deposition*. Journal of Electroceramics, 2008. **21**(1): p. 189-192.
- [318] Hallowell, S.F., *Screening people for illicit substances: a survey of current portal technology*. Talanta, 2001. **54**(3): p. 447-458.
- [319] Fainberg, A., *Explosives Detection for Aviation Security*. Science, 1992. **255**: p. 1531-1537
- [320] Furton, K.G. and L.J. Myers, *The scientific foundation and efficacy of the use of canines as chemical detectors for explosives*. Talanta, 2001. **54**(3): p. 487-500.
- [321] Hiltmar Schubert, A.R.-K., ed. *Stand-Off Detection of Suicide Bombers and Mobile Subjects* NATO Security through Science Series. 2006, Springer: Dordrecht.
- [322] Richard J. Colton, J.N.R.J., *COUNTERTERRORISM: Making the World a Safer Place*. Science, 2003. **299**(5611): p. 2.
- [323] Czarnik, A.W., *A sense for landmines*. Nature, 1998. **394**(6692): p. 417-418.
- [324] Meaney, M. and V. McGuffin, *Luminescence-based methods for sensing and detection of explosives*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2008. **391**(7): p. 2557-2576.
- [325] Singh, S., *Sensors--An effective approach for the detection of explosives*. Journal of Hazardous Materials, 2007. **144**(1-2): p. 15-28.

- [326] Smith, R.G., N. D'Souza, and S. Nicklin, *A review of biosensors and biologically-inspired systems for explosives detection*. Analyst, 2008. **133**(5): p. 571-584.
- [327] Sheaff, C.N., et al., *Fluorescence Detection and Identification of Tagging Agents and Impurities Found in Explosives*. Appl. Spectrosc., 2008. **62**(7): p. 739-746.
- [328] Yinon, J., *Forensic and environmental detection of explosives*. 1999, Weinheim: Wiley-VCH.
- [329] U.S.Department, o.J., *Guide for the Selection of Commercial Explosives Detection Systems for Law Enforcement Applications*. NIJ Guide 100-99, 1999: p. Washington D. C.
- [330] Andrew, T.L. and T.M. Swager, *A Fluorescence Turn-On Mechanism to Detect High Explosives RDX and PETN*. Journal of the American Chemical Society, 2007. **129**(23): p. 7254-7255.
- [331] Mikhaltsevitch, V.T. and A.V. Beliakov, *Polarization enhancement of NQR signals for explosive detection*. Solid State Communications, 2006. **138**(8): p. 409-411.
- [332] Anderson, G.P., et al., *Bead-Based Fluid Array Detection of Pentaerythritol Tetranitrate: Comparison of Monoclonal vs. Llama Polyclonal Antibodies*. Analytical Letters, 2010. **43**(18): p. 2913 - 2922.
- [333] Judd, L.L., et al. *Antibody-based fluorometric assay for detection of the explosives TNT and PETN*. 1995. San Jose, CA, USA: SPIE.
- [334] Hilmi, A., J.H.T. Luong, and A.-L. Nguyen, *Development of Electrokinetic Capillary Electrophoresis Equipped with Amperometric Detection for Analysis of Explosive Compounds*. Analytical Chemistry, 1999. **71**(4): p. 873-878.
- [335] Yinon, J., *Peer Reviewed: Detection of Explosives by Electronic Noses*. Analytical Chemistry, 2003. **75**(5): p. 98 A-105 A.
- [336] Wang, Z.L., *FUNCTIONAL OXIDE NANOBELTS: Materials, Properties and Potential Applications in Nanosystems and Biotechnology*. Annual Review of Physical Chemistry, 2004. **55**(1): p. 159-196.
- [337] Law, M., J. Goldberger, and P. Yang, *SEMICONDUCTOR NANOWIRES AND NANOTUBES*. Annual Review of Materials Research, 2004. **34**(1): p. 83-122.

- [338] Lu, J.G., P. Chang, and Z. Fan, *Quasi-one-dimensional metal oxide materials-Synthesis, properties and applications*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2006. **52**(1-3): p. 49-91.
- [339] Snow, E.S., F.K. Perkins, and J.A. Robinson, *Chemical vapor detection using single-walled carbon nanotubes*. Chemical Society Reviews, 2006. **35**(9): p. 790-798.
- [340] Patolsky, F. and C.M. Lieber, *Nanowire nanosensors*. Materials Today, 2005. **8**(4): p. 20-28.
- [341] Grobert, N., *Carbon nanotubes - becoming clean*. Materials Today. **10**(1-2): p. 28-35.
- [342] Allen, B.L., P.D. Kichambare, and A. Star, *Carbon Nanotube Field-Effect-Transistor-Based Biosensors*. Advanced Materials, 2007. **19**(11): p. 1439-1451.
- [343] Sysoev, V.V., et al., *A Gradient Microarray Electronic Nose Based on Percolating SnO₂ Nanowire Sensing Elements*. Nano Letters, 2007. **7**(10): p. 3182-3188.
- [344] Baik, J.M., et al., *Tin-Oxide-Nanowire-Based Electronic Nose Using Heterogeneous Catalysis as a Functionalization Strategy*. ACS Nano, 2010. **4**(6): p. 3117-3122.
- [345] Cerrato Oliveros, M.C., et al., *Electronic nose based on metal oxide semiconductor sensors as a fast alternative for the detection of adulteration of virgin olive oils*. Analytica Chimica Acta, 2002. **459**(2): p. 219-228.
- [346] Po-Chiang, C., S. Guozhen, and Z. Chongwu, *Chemical Sensors and Electronic Noses Based on 1-D Metal Oxide Nanostructures*. Nanotechnology, IEEE Transactions on Nanotechnology, 2008. **7**(6): p. 668 - 682.
- [347] Dionne, B.C., et al., *Vapor pressure of explosives*. Journal of Energetic Materials, 1986. **4**(1): p. 447 - 472.
- [348] Zhang, D., et al., *Ultraviolet photodetection properties of indium oxide nanowires*. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 2003. **77**(1): p. 163-166.

- [349] Giefers, H. and M. Pravica, *Radiation-Induced Decomposition of PETN and TATB under Extreme Conditions*. The Journal of Physical Chemistry A, 2008. **112**(15): p. 3352-3359.
- [350] Volltrauer, H.N., *Real time low temperature decomposition of explosives - PETN*. Journal of Hazardous Materials, 1982. **5**(4): p. 353-357.
- [351] Snow, E.S. and F.K. Perkins, *Capacitance and Conductance of Single-Walled Carbon Nanotubes in the Presence of Chemical Vapors*. Nano Letters, 2005. **5**(12): p. 2414-2417.
- [352] Robinson, J.T., et al., *Reduced Graphene Oxide Molecular Sensors*. Nano Letters, 2008. **8**(10): p. 3137-3140.
- [353] Earle, M.D., *The Electrical Conductivity of Titanium Dioxide*. Physical Review, 1942. **61**(1-2): p. 56.
- [354] Gratzel, M., *Photoelectrochemical cells*. Nature, 2001. **414**(6861): p. 338-344.
- [355] National-Research-Council, *Existing and potential standoff explosives detection techniques*. 2004, Washington D. C.: National Academies Press.
- [356] Oxley, J.C., et al., *Thermal Decomposition Studies on NTO and NTO/TNT*. The Journal of Physical Chemistry, 1995. **99**(25): p. 10383-10391.
- [357] Wilson, R., C. Clavering, and A. Hutchinson, *Electrochemiluminescence Enzyme Immunoassays for TNT and Pentaerythritol Tetranitrate*. Analytical Chemistry, 2003. **75**(16): p. 4244-4249.
- [358] Buyukserin, F., M. Kang, and C.R. Martin, *Plasma-Etched Nanopore Polymer Films and Their Use as Templates to Prepare "Nano Test Tubes"*. Small, 2007. **3**(1): p. 106-110.
- [359] Kang, J.-W., J.-S. Kim, and J.-J. Kim, *Optimized Oxygen Plasma Etching of Polycarbonate for Low-Loss Optical Waveguide Fabrication*. Japan Journal of Applied Physics, 2001. **40**: p. 3215-3219.
- [360] He, X., et al., *Electroless deposition of BaTiO₃ nanocubes for electrochemical sensing*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2009. **137**(1): p. 62-66.

- [361] Ould-Ely, T., et al., *Large-scale engineered synthesis of BaTiO₃ nanoparticles using low-temperature bioinspired principles*. Nat. Protocols, 2011. **6**(1): p. 97-104.
- [362] Bacsa, R., *Low temperature synthesis of BaTiO₃ thin films on silicon substrates by hydrothermal reaction*. Appl. Phys. Lett., 1993. **63**(8): p. 1053.

EIGENSTÄNDIGKEITSERKLÄRUNG

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation eigenhändig mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungskommission vorgelegen. Ich habe noch keinen Promotionsversuch unternommen.

Darmstadt im Dezember 2011

Dipl.-Ing. Mario Böhme